K. DAUKŠAS

KOKYBINĖ ANALIZĖ

Antrasis pataisytasis leidimas

Lietuvos TSR Ministrų Tarybos
Valstybinio aukštojo ir specialiojo vidurinio mokslo komiteto
leista naudotis vadoveliu respublikos aukštųjų mokyklų
chemijos specialybių studentams

LEIDYKLA „MINTIS“
VILNIUS — 1965

PRATARMĖ

TSKP XXII suvažiavimo priimtoji partijos Naujoji Programa numato daugelio liaudies ūkio šakų chemizavimą. Dėl to išplėstinės komunizmo statybos laikotarpiu chemijai, o tuo pačiu ir jos šakai kokybinei analizei, tenka didelis ir svarbus vaidmuo.

Pastarųjų dešimtmečių chemijos raida labai pakeitė kokybinę analizę. Greta klasikinių makrometodų pradėta naudoti pusiau mikro-, kristaloskopiniai ir lašų metodai. Be to, kai kurios laboratorijos mėgina atsisakyti nuo sulfidinio katijonų analizės metodo ir pradeda dirbti rūgščių-šarmų metodu.

Rašant šią knygą, atsižvelgta į suminėtas aplinkybes ir įdėta ne tik sulfidinis, bet ir rūgščių-šarmų metodas katijonams rasti. Tais pat sumetimais įdėtos ir atskirų jonų radimo mikrokristaloskopinės bei lašų reakcijos. Trumpai supažindinta su perlų ir pučiamojo vamzdelio reakcijomis, nes jos tebenaudojamos mineralams ir kai kurioms kitoms medžiagoms pažinti.

Šioje knygoje daugiausia dėmesio kreipiama į pusiau mikrometodus, tačiau jie taip aprašyti, kad tiktų ir makrometodų šalininkams.

Nebaigti ginčai dėl analizinio jonų grupavimo vertė pasirinkti tarybinėje cheminėje literatūroje dažniau vartojamą sistematiką. Todėl sulfidiniame metode katijonai grupuojami pagal Mendelejevo periodinę elementų sistemą, neseniai imtą naudoti jonų savybėms aiškinti. Rūgščių-šarmų metode katijonai grupuojami pagal praktinį jų atskyrimą. Anijonai grupuojami pagal svarbesniųjų reagentų veikimą.

Pastaruoju metu gerokai paplitęs organinių reagentų naudojimas atskiriems jonams rasti šioje knygoje nėra labai propaguojamas, mat, stengtasi sudominti sisteminės analizės eiga, kuri jauną nepatyrusį analitiką lavina labiau, negu atskirų jonų „gaudymas“ tiriamojoje medžiagoje.

Reakcijų aprašyta žymiai daugiau, negu reikia jonams rasti, nes norėta išryškinti cheminių individų ypatybes, padedančias giliau pažinti medžiagą. Dėl tos pačios priežasties aprašyta ir retesniųjų jonų kokybinės reakcijos.

Kadangi šių dienų liaudies ūkio pobūdis dažnai reikalauja greitai pažinti turimos medžiagos prigimtį ir rasti jos svarbiausias sudedamąsias dalis, tai teko įdėti svarbesnių lydinių, mineralų ir uolienų analizes.

Teorijos nedaug teduota, nes kokybinės analizės teorija tėra bendrosios chemijos žinių taikymas analizinėms reakcijoms, o kokybininkas jau yra susipažinęs su bendrąja chemija.

Nors knyga skiriama besimokantiems analizuoti, bet pateiktoji medžiaga, autoriaus manymu, tinka ir chemikams praktikams.

Knygoje prisilaikyta „Chemijos žodyno" (1960 m.) nomenklatūros, nes „Tarptautinė nomenklatūra" (Rules for Nomenclature of Inorganic Chemistry. London BSP, 1959.) dar nepriimta Tarybų Sąjungoje. 1962 m. birželio 6—7 dienomis Maskvoje vykusiame pasitarime svarstyto, bet nepriimto nomenklatūros projekto svarbiausi skirtumai su knygoje pavartotąja yra šie:

1. Metalų valentingumai čia pažymėti arabiškais skaitmenimis, pvz. geležis(2), o projekte siūloma žymėti romėnų skaitmenimis, pvz. geležis(II).

2. Trivalenčių metalų oksidai čia vadinami trioksidais arba oksidais, pažymint metalo valentingumą, pvz.: Fe_2O_3 — geležies trioksidas, Cr_2O_3 — chromo(3) oksidas, o projekte siūloma vadinti seskvioksidais, pvz. Cr_2O_3 — chromo seskvioksidas.

3. Septintosios grupės Periodinės elementų sistemos septynvalenčių elementų deguoniniai jonai ClO_4^- ir MnO_4^- čia vadinami perchloratu ir permanganatu, o projekte siūloma juos vadinti tetraoksochloratu ir tetraoksо-(VII)-manganatu.

4. Neigiamuose kompleksuose kompleksadarių valentingumai čia žymėti raidėmis (o — dvivalentis, i — trivalentis, e — keturvalentis ir an — penkiavalentis), pvz.: $[Fe(CN)_6]^{4-}$ — heksaciano-feroatas, $[Fe(CN)_6]^{3-}$ — heksaciano-feriatas, $[PtCl_6]^{2-}$ — heksachloro-plateatas, $[TaF_7]^{2-}$ — heksafluoro-tantalanatas, o projekte siūloma visų tokių jonų pavadinimų galūnes rašyti „atas", pažymint kompleksadario valentingumą romėnų skaitmenimis. Suminėtų kompleksų pavadinimai būtų tuomet tokie: heksaciano-feratas(II), heksaciano-feratas(III), heksachloro-platinatas(IV) ir heptafluoro-tantalatas(V).

K. DAUKŠAS

TURINYS

I. ĮVADAS 11

II. METODIKA IR TECHNIKA

1. Darbo taisyklės 17
2. Švara ir tvarka 18
3. Stiklai ir kamščiai 19
4. Šildymas, kaitinimas ir garinimas 21
5. Nusodinimas 22
6. Nuosėdų atskyrimas nuo tirpalo 22
7. Reakcijų atlikimas 24

III. REAGENTAI

8. Reagentų paruošimas 27
9. Dujiniai reagentai 29
10. Kietieji reagentai 30
11. Rūgštys 31
12. Šarmai 32
13. Neorganinės druskos 33
14. Organiniai reagentai 39

IV. TEORIJA

15. Koncentracijos reikšmė 44
16. Elektrolitai 45
17. Vandens elektrolitinės disociacijos padariniai 52
18. Tirpumas 58
19. Nuosėdos 60
20. Sulfidų nuosėdos 65
21. Organinių reagentų veikimas 68

V. KATIJONŲ REAKCIJOS

Pirmoji analizinė grupė

22. Natris 69
23. Kalis 71
24. Amonis 73
25. Magnis 75
26. Litis 77
27. Rubidis 78
28. Cezis 79
29. Pirmosios katijonų grupės mišinio analizė 79

Antroji analizinė grupė

30. Kalcis 81
31. Stroncis 82
32. Baris 84
33. Antrosios katijonų grupės mišinio analizė 85

Trečioji analizinė grupė

34. Aliuminis 87
35. Chromas 90
36. Geležis 93
37. Cinkas 96
38. Manganas 99
39. Kobaltas 103
40. Nikelis 106
41. Berilis 107
42. Titanas 108
43. Cirkonis 109
44. Vanadis 111
45. Uranas 112
46. Toris 114
47. Ceris 114
48. Lantanas 115
49. Itris 116
50. Galis 116
51. Indis 117
52. Tantalas 117
53. Niobis 118
54. Trečiosios katijonų grupės mišinio analizė 118
55. Pirmųjų trijų katijonų grupių mišinio analizė 123

Ketvirtoji analizinė grupė

56. Sidabras 125
57. Švinas 128
58. Gyvsidabris 132
59. Auksas 136
60. Talis 138
61. Varis 139
62. Kadmis 142
63. Bismutas 143
64. Paladis 146
65. Rodis 147
66. Rutenis 147
67. Osmis 148
68. Ketvirtosios katijonų grupės mišinio analizė 148
69. Ketvirtosios ir trečiosios katijonų grupių mišinio analizė .. 150
70. Pirmųjų keturių katijonų grupių mišinio analizė 150

Penktoji analizinė grupė

71. Arsenas 154
72. Stibis 159
73. Alavas 164
74. Molibdenas 167
75. Volframas 169
76. Iridis 171
77. Platina 171
78. Selenas 173
79. Telūras 174
80. Germanis 176
81. Penktosios katijonų grupės mišinio analizė 177
82. Penktosios ir ketvirtosios katijonų grupių mišinio analizė .. 179
83. Visų penkių katijonų grupių mišinio analizė 180

VI. ANIJONŲ REAKCIJOS

Pirmoji anijonų grupė

84. Cianidas 181
85. Karbonatas 184
86. Nitritas 186

87. Sulfidas 188
88. Sulfitas 190
89. Tiosulfatas 192
90. Hipochloritas 194
91. Pirmosios anijonų grupės mišinio analizė 195

Antroji anijonų grupė

92. Boratas 197
93. Fluoridas 198
94. Fosfatas 200
95. Silikatas 202
96. Sulfatas 203
97. Bromatas 205
98. Citratas 205
99. Fosfitas 206
100. Heksafluoro-silikatas 207
101. Hipofosfatas 207
102. Jodatas 208
103. Metafosfatas 209
104. Oksalatas 209
105. Perjodatas 210
106. Pirofosfatas 211
107. Tartratas 211
108. Antrosios anijonų grupės mišinio analizė 212

Trečioji anijonų grupė

109. Bromidas 214
110. Chloridas 215
111. Jodidas 217
112. Rodanatas 219
113. Heksaciano-feriatas 219
114. Heksaciano-feroatas 221
115. Heksaciano-kobaltiatas 222
116. Azidas 222
117. Trečiosios anijonų grupės mišinio analizė 222

Ketvirtoji anijonų grupė

118. Acetatas 224
119. Nitratas 226
120. Chloratas 228

121. Cianatas 229
122. Formiatas 229
123. Hipofosfitas 230
124. Perchloratas 230
125. Persulfatas 231
126. Ketvirtosios anijonų grupės mišinio analizė 231
127. Visų keturių anijonų grupių mišinio analizė 232

VII. ELEMENTŲ IR JUNGINIŲ REAKCIJOS

128. Anglis 234
129. Boras 234
130. Bromas, chloras ir jodas 235
131. Fosforas 235
132. Siera 236
133. Silicis 236
134. Etilo alkoholis 237
135. Metilo alkoholis 238
136. Formaldehidas 238
137. Anglies sulfidas 239
138. Vandenilio peroksidas 239

VIII. PARUOŠIAMOSIOS REAKCIJOS

139. Bendrosios pastabos 240
140. Kaitinimas mėgintuvėlyje 240
141. Liepsnos nudažymas 242
142. Tyrimas spektroskopu 243
143. Perlų reakcijos 245
144. Analizė pučiamuoju vamzdeliu 246

IX. PARUOŠIMAS SISTEMINEI ANALIZEI

145. Medžiagos paruošimas katijonų analizei 249
146. Netirpių medžiagų suardymas 252
147. Trukdančių medžiagų pašalinimas 255
148. Medžiagos paruošimas anijonų analizei 259

X. SISTEMINĖ KATIJONŲ ANALIZĖ

149. Sulfidinis katijonų metodas 261
150. Sidabro pogrupis 263

151. Vario pogrupis ir penktoji katijonų grupė 263
152. Trečioji katijonų grupė 265
153. Antroji ir pirmoji katijonų grupės 267
154. Trečiosios katijonų grupės analizė, esant retųjų elementų 268
155. Ketvirtosios ir penktosios katijonų grupių mišinio analizė, esant molibdenui ir volframui 271
156. Katijonų analizė, esant daugeliui retųjų elementų 272

XI. RŪGŠČIŲ-ŠARMŲ METODAS

157. Katijonų grupavimas 273
158. Pirmosios katijonų grupės analizė 275
159. Antrosios katijonų grupės analizė 275
160. Trečiosios katijonų grupės analizė 276
161. Pirmųjų trijų katijonų grupių mišinio analizė 276
162. Ketvirtosios katijonų grupės analizė 278
163. Penktosios katijonų grupės analizė 279
164. Šeštosios katijonų grupės analizė 281
165. Ketvirtosios, penktosios ir šeštosios katijonų grupių mišinio analizė 282
166. Visų katijonų grupių mišinio analizė 286

XII. ĮVAIRIOS ANALIZĖS

167. Techniniai metalai ir lydiniai 288
168. Juodųjų lydinių analizė 290
169. Lengvųjų lydinių analizė 293
170. Spalvotųjų ir sunkiųjų lydinių analizė 296
171. Aukso, sidabro ir platinos lydiniai 299
172. Mineralų ir uolienų analizė 300
173. Svarbiausiųjų reagentų grynumo patikrinimas 303
174. Apie analizės duomenis 305
Priedas 307
Naudota literatūra 311
Dalykinė rodyklė 313

I. ĮVADAS

Kokybine analize sužinoma tiriamąją medžiagą sudarantys cheminiai individai, t. y. elementai, jonai ir junginiai. Šitai atliekama cheminiais, fizikiniais ir fizikiniais-cheminiais metodais.

Cheminiai kokybinės analizės metodai pagrįsti tuo, kad ieškomas cheminis individas paverčiamas kitu individu, turinčiu būdingas savybes. Toksai vienų medžiagų pavertimas kitomis vadinamas analizine reakcija. Medžiagos, vartojamos tai reakcijai sukelti, vadinamos reagentais. Analizinės reakcijos, priklausomai nuo paimto medžiagos kiekio, skirstomos į makro, mikro ir pusiau mikro.

Pilnai makroanalizei suvartojama apie 1 g kietos medžiagos arba apie 30 ml tirpalo; atskiroms reakcijoms, kurios atliekamos vidutinio didumo mėgintuvėliuose, imama keli mililitrai tirpalo arba atitinkamas kiekis kietos medžiagos.

Atskiroms mikroanalizės reakcijoms tesuvartojami keli miligramai kietos medžiagos arba keli lašai tirpalo. Tos reakcijos atliekamos mikrokristaloskopiniais ar lašų metodais. Pirmuoju metodu reakcijos atliekamos ant objektinio stiklelio, ir susidarę kristalai stebimi pro mikroskopą. Antruoju metodu reakcijos atliekamos dažniausiai ant filtravimo popieriaus, ir atsiradusi spalvota dėmė stebima tiesiogiai.

Pilnai pusiau mikroanalizei teimama apie 50 mg kietos medžiagos arba apie 1 ml tirpalo, bet jai reikia specialios aparatūros ir metodikos, leidžiančios dirbti su mažais medžiagos kiekiais.

Iš fizikinių ir fizikinių-cheminių kokybinės analizės metodų svarbiausi yra liepsnos dažymas ir spektrinė analizė. Liepsnos dažymo reakcijos grindžiamos kai kurių

medžiagų ypatybe nudažyti bespalvę liepsną būdinga spalva, pvz., natrio junginiai nudažo liepsną geltonai, stroncio — raudonai. Spektrinė analizė pagrįsta įkaitusių medžiagų garų (dujų) savybe sudaryti linijinius spektrus, kurių linijų bangų ilgiai (spalvos) būdingi atskiriems elementams.

Šioje knygoje daugiausia nagrinėjami cheminės analizės metodai, nes jie yra svarbiausi. Jais atliekamos reakcijos su kietomis medžiagomis bei kietais reagentais ir su tiriamųjų medžiagų bei reagentų tirpalais. Kokybinėje analizėje naudojamos tik tos reakcijos, kurios pasižymi lengvai pastebimais išoriniais efektais, kaip nuosėdų išsiskyrimas, jų ištirpimas, spalvos pakitimas ir dujų atsipalaidavimas. Nuosėdų išsiskyrimo ir spalvos pakitimo reakcijos dažniausiai naudojamos.

Neorganinių medžiagų vandeninius tirpalus paprastai sudaro druskos, rūgštys ir šarmai (bazės), t. y. suskilusieji į jonus elektrolitai. Todėl tirpalų reakcijos daugiausia yra joninės, pvz., druskos rūgšties ar kalcio chlorido tirpale chloro jonai randami sidabro nitratu, susidarant netirpioms, baltoms, į varškę panašioms AgCl nuosėdoms:

$$HCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl + HNO_3,$$

$$CaCl_2 + 2AgNO_3 \longrightarrow 2AgCl + Ca(NO_3)_2.$$

Tose reakcijose reaguoja tik sidabro ir chloro jonai:

$$Cl^- + Ag^+ \longrightarrow AgCl.$$

Sidabro nitratas yra reagentas ne chlorui elementui, bet tik chloridui, nes jis nesudaro nuosėdų su chloro junginiais (chloratais, chloroformu ir kitais), neduodančiais chloro jonų.

Lygiai taip pat suprantamos ir tirpalo spalvos pakitimo reakcijos, pvz., praskiestuose tirpaluose beveik bespalviai Fe^{3+} jonai pažįstami iš to, kad su rodanato jonais jie sudaro raudoną heksarodano-feriato kompleksą:

$$Fe^{3+} + 6SCN^- \longrightarrow [Fe(SCN)_6]^{3-}.$$

Analizinių reakcijų sėkmingumą lemia kai kurie veiksniai. Suprantama, kad rūgščioje terpėje negalima tikėtis išsiskirsiant nuosėdų, tirpstančių rūgštyse, o šarminėje terpėje — nuosėdų, tirpstančių šarmuose. Jei nuosėdos tirpsta ir šarmuose, ir rūgštyse, pvz. $Al(OH)_3$, tai jos tegali išsiskirti neutralioje ter-

pėje. Vadinasi, terpės reakcija yra labai svarbus analizinių reakcijų veiksnys.

Nemažas vaidmuo tenka ir temperatūrai, nes esama reakcijų, kurios vyksta tik aukštesnėje temperatūroje. Antra vertus, jei, kylant temperatūrai, nuosėdų tirpumas labai padidėja, tai didesnė tikimybė joms, pvz. $PbCl_2$, išsiskirti bus šaltame tirpale.

Trečias pagal svarbą veiksnys yra ieškomosios medžiagos koncentracija, leidžianti pastebėti vykstančią reakciją, nes nuosėdos susidaro tik persotintame, o tirpinio spalva matoma tik nelabai praskiestame tirpale.

Kai mažas medžiagos kiekis ar maža jos koncentracija rodo pastebimą reakciją, tokia reakcija vadinama j a u t r i a. Kokybinių reakcijų jautrumas matuojamas randamu medžiagos kiekio minimumu arba mažiausia jos koncentracija. Tas minimumas matuojamas mikrogramais (0,000 001 g) ir žymimas γ (gama) arba μg. Mažiausia ieškomos medžiagos koncentracija, rodanti teigiamą reakciją, vadinama r i b i n i u p r a s k i e d i m u.

Reakcijos jautrumą didina tiriamojo tirpalo sluoksnio storumas ir vartojamų reagentų koncentracija. Be to, reakcijos jautrumas „priklauso" ir nuo individualių chemiko ypatybių — pastabumo, regėjimo ir t. t. Labai didelis reakcijos jautrumas sukelia pavojų, kad nežymi ieškomos medžiagos priemaiša gali būti, ypač pradedančiojo chemiko, palaikyta sudedamąja medžiagos dalimi. Todėl labai jautrios reakcijos patikrinamos vadinamuoju t u š č i u b a n d y m u, t. y. atliekant reakciją be tiriamosios medžiagos, tik su reagentais ir vandeniu.

Be reakcijos jautrumo, svarbu ir jos s p e c i f i š k u m a s. Specifine reakcija surandami jonai kitų panašių jonų tarpe. Kokybinėje analizėje nedaug težinome specifinių reakcijų. Viena jų yra amonio reakcija su šarmais, kurie išstumia amoniaką iš visų amonio junginių, pvz.:

$$NH_4^+ + KOH \longrightarrow NH_3 + K^+ + H_2O.$$

Amoniakas pažįstamas iš būdingo kvapo.

Dar viena svarbi reakcijos ypatybė yra jos s e l e k t y v u m a s. Selektyvi reakcija duoda panašų efektą su tam tikra jonų grupe, pvz., Ag^+ panašiai reaguoja su Cl^-, Br^-, J^-, SCN^-, CN^-.

Reakcijos selektyvumas yra juo didesnis, juo ji būdingesnė mažesnei jonų grupei.

Neretai pasitaiko, kad pašaliniai tirpalo jonai nereaguoja su vartojamuoju reagentu, bet mažina reakcijos jautrumą. Didėjant tokių jonų koncentracijai tirpale, reakcija tampa nepatikima, pvz., mikrokristaloskopinė Pb^{2+} reakcija su KJ duoda būdingus PbJ_2 kristalus, bet ji tetinka tuomet, kai Cu^{2+} koncentracija yra didesnė už Pb^{2+} koncentraciją ne daugiau kaip 25 kartus. Tam tikrais atvejais pašalinių jonų kenkimą galima sumažinti, sujungiant juos į patvarius kompleksus. Pavyzdžiui, sieros vandeniliu nusodinant Cd^{2+} kaip kadmio sulfidą (geltonos nuosėdos), reakcijai kenkia Cu^{2+}, nes jis sudaro juodas CuS nuosėdas. Pridėjus į tokį tirpalą cianidų, susidaro patvarus $[Cu(CN)_4]^{2-}$ kompleksas, ir nuo H_2S tenusėda geltonas CdS.

Katijonų grupavimas. Kadangi dauguma neorganinių katijonų neturi specifinių reakcijų, jie grupuojami pagal selektyvias reakcijas. Kokybinėje analizėje ypač vertinamos tos selektyvios reakcijos, kurios išskiria iš tirpalo tam tikras jonų grupes, sudarydamos netirpias nuosėdas. Tokios reakcijos vadinamos grupinėmis, o jų reagentai — grupiniais reagentais. Neorganiniai katijonai jais suskirstomi į analizines grupes ir net į pogrupius (žr. 149 psk.). Vienas dažnesnių katijonų grupavimų pateiktas 1 lentelėje.

1 lentelė

Katijonų grupavimas

Grupė	Grupinis reagentas	Grupės apibūdinimas	Jonai
I	—	Tirpūs karbonatai	K^+, Na^+, NH_4^+, Mg^{2+}
II	$(NH_4)_2CO_3$	Netirpūs karbonatai	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}
III	$(NH_4)_2S$	Praskiestose rūgštyse tirpūs sulfidai	Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}
IV	H_2S rūgščioje terpėje	Praskiestose rūgštyse netirpūs sulfidai	Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Sn^{2+}
V	$Na_2S+NaOH$	Praskiestose rūgštyse netirpūs, bet Na_2S tirpūs sulfidai	As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{4+}, Hg^{2+}

Penktai 1 lentelės grupei priskiriami arseno, stibio ir alavo jonai esti tirpaluose kaip AsO_2^-, AsO_3^-, $[SbCl_6]^{3-}$, $[SbCl_6]^-$ ir $[SnCl_6]^{2-}$, bet čia parodytas tik tų elementų valentingumas.

Sieros jonai turi ypatingą reikšmę katijonams grupuoti, nes trys grupiniai reagentai yra sulfidai (žr. 1 lent.). Čia galima apsieiti ir su vienu sieros vandeniliu, vartojant jį amoniakinėje terpėje, čia susidaro $(NH_4)_2S$, rūgščioje terpėje H_2S ir natrio šarmų terpėje susidaro Na_2S. Kadangi ne visada patogu dirbti su nuodingu sieros vandeniliu, kartais katijonai grupuojami rūgščių-šarmų pagalba (žr. 157 psk.).

2 lentelė

Sulfidų tirpumas ir elektroninė katijonų struktūra

Sulfidas	Elektroninė katijono struktūra	Periodas	Sulfido tirpumas moliais/litre
As_2S_3	2, 8, 18, 2	4	$8 \cdot 10^{-7}$
Sb_2S_3	2, 8, 18, 18, 2	5	$8 \cdot 10^{-13}$
Bi_2S_3	2, 8, 18, 32, 18, 2	6	$2 \cdot 10^{-15}$
SnS	2, 8, 18, 18, 2	5	$9 \cdot 10^{-15}$
PbS	2, 8, 18, 32, 18, 2	6	$3 \cdot 10^{-15}$
ZnS	2, 8, 18	4	$3 \cdot 10^{-13}$
CdS	2, 8, 18, 18	5	$3 \cdot 10^{-14}$
HgS	2, 8, 18, 32, 18	6	$6 \cdot 10^{-27}$
Cu_2S	2, 8, 18	4	$6 \cdot 10^{-37}$
Ag_2S	2, 8, 18, 18	5	$6 \cdot 10^{-38}$

Katijonų analizinės grupės ir elektroninė struktūra. Analizinių grupių ryšys su elektronine struktūra ypač išryškėja, atskiriant jonus sieros vandeniliu. Katijonai, turį daug elektronų sluoksnių, lengvai poliarizuojasi ir stipriai poliarizuoja anijonus. Todėl katijonai su išoriniais 18 ir 18+2 elektronų sluoksniais sudaro kovalentinio tipo netirpius junginius su lengvai deformuojamu S^{2-} jonu. Kaip tik tuo pasižymi IV ir V grupių katijonai, kurių sulfidai netirpsta praskiestose, neoksiduojančiose rūgštyse. Iš 2 lentelės matyti, kad sulfido tirpumas didėja, mažėjant katijono elektronų sluoksnių skaičiui, arba jo periodo skaičiui Mendelejevo periodinėje sistemoje.

Katijonai, turį nepilnus išorinius elektronų sluoksnius (Mn^{2+} — 2, 8, 13; Fe^{2+} — 2, 8, 14; Co^{2+} — 2, 8, 15; Ni^{2+} — 2, 8, 16), sudaro praskiestose rūgštyse tirpius sulfidus. Tie katijonai

priklauso III analizinei grupei. Čia suminėtos taisyklės, nusakančios ryšį tarp elektroninės katijonų struktūros ir jų analizinių grupių, turi ir išimčių.

Be to, įsidėmėtina, kad sulfidų ypatybės dažnai priklauso nuo susidarymo sąlygų ir kinta su laiku, todėl jų ištirpimo sąlygos gali būti skirtingos. Pavyzdžiui, kobalto ir nikelio sulfidai, išsiskyrę šarminiuose tirpaluose, praskiestose rūgštyse netirpsta.

Anijonų grupavimas nėra toks griežtas kaip katijonų, mat, nežinomas atitinkamas reagentas, galįs taip griežtai suskirstyti anijonus, kaip kad sieros vandenilis suskirsto katijonus. Kadangi beveik visus anijonus galima surasti atskiromis reakcijomis, jų skirstymas grupėmis ir nėra toks svarbus.

Dažniausiai anijonai skirstomi į grupes pagal jų patvarumą rūgščių atžvilgiu ir pagal bario, kalcio bei sidabro druskų tirpumą. Tokiu būdu gaunamos keturios anijonų grupės (žr. 91, 108, 117 ir 126 psl.).

II. METODIKA IR TECHNIKA

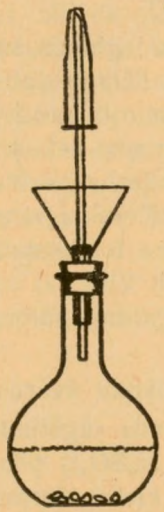
1. DARBO TAISYKLĖS

Laboratorijoje nuolat susiduriama su degiomis, nuodingomis ir sprogstančiomis medžiagomis. Tų medžiagų žalingas veikimas pašalinamas ir nuo jų apsisaugoma laikantis tam tikrų darbo taisyklių, kurios nėra pedantiškumo, bet p a t y r i m o padarinys. Antra vertus, laboratorinis darbas esti spartesnis, kai jis atliekamas švariai ir tvarkingai. Tvarkingumas ir tinkama naudojamų darbo priemonių priežiūra teikia daug džiaugsmo ne tik dirbančiajam, bet ir kaimynui. Visa tai chemikui kelia tam tikrus reikalavimus, kuriuos galima suformuluoti šitaip:

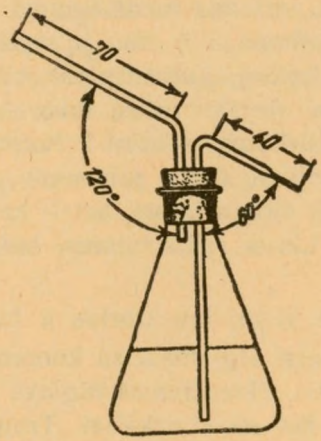
1. Darbo vieta, inventorius ir indai laikomi švarūs.
2. Atsargiai elgiamasi su koncentruotomis rūgštimis ir kietais šarmais. Skiedžiamos rūgštys (ypač H_2SO_4!) pilamos į vandenį, bet ne atvirkščiai. Trupinant kietus šarmus (NaOH, KOH), užsidedami apsauginiai akiniai.
3. Labai atsargiai elgiamasi su nuodingomis medžiagomis, pvz.: Br_2, HCN, HF, H_2S, KCN bei Hg ir As junginiais.
4. Darbai su sulfidais, nuodingomis ir dvokiančiomis medžiagomis atliekami sulfidų kambaryje.
5. Koncentruotos rūgštys tevartojamos tuomet, kai įsakmiai nurodyta, o paprastai vartojamos tik praskiestos rūgštys.
6. Patekus koncentruotoms rūgštims, stipriems arba kietiems šarmams ant drabužių, rankų, veido ir ypač į akis, kuo skubiausiai gausiai išplaunama vandeniu.
7. Apsinuodijimo atveju pakartotinai išgeriama daug vandens ir dirbtinai sukeliamas vėmimas.
8. Apsinuodijimui išvengti laboratorijoje nevalgoma, negeriama ir nerūkoma.

2. ŠVARA IR TVARKA

Stropiai palaikoma tvarka ir švara yra būtina darbo sėkmingumo sąlyga. Todėl visi vartojami indai ir daiktai turi būti švarūs ir laikomi savo vietose. Įvairios atmatos — filtravimo popieriaus gabalai, nudegę degtukai ir kt.— turi būti išmetama tik į tam tikrus indus. Dulkės ir palieti skysčiai turi būti nuplaunami vandeniu ar nušluostomi rankšluosčiu. Stikliniai ir porcelianiniai indai valomi, plaunant paprastu vandeniu



1 pav. Valymas vandens garais



2 pav. Plovimo kolba

ir trinant tam tikru šepečiu. Kai šito neužtenka, indai plaunami technine druskos rūgštimi arba „chromo mišiniu". Šio mišinio pripilti indai paliekami nakčiai. Kitą dieną „chromo mišinys" išpilamas, indas perplaunamas pirma paprastu vandeniu ir paskui — distiliuoto vandens trupučiu. Indams plauti vartojamos rūgštys ir „chromo mišinys" nėra reagentai, todėl jie vėl supilami į bonkutes. Reagentai niekada nepilami atgal į bonką. Tuo išvengiama jų užteršimo.

Stikliniai indai gerai išplikomi vandens garais, kad nebūtų riebaluoti ir dulkėti. Tam reikalui naudojama kolba su verdančiu vandeniu (1 pav.). Kolba užkemšama kamščiu su prakištu piltuvėliu vandens lašams rinkti ir vamzdeliu garui išeiti. Van-

duo vienodžiau verda, jei į kolbą įdedama pemzos gabaliukų ar stiklinių, vienu galu užlydytų kapiliarų.

Aplamai, indams plauti vartojamas nedistiliuotas vanduo, nes distiliuotas taupomas, kaip ir kiekvienas kitas reagentas. Išvalyti indai, ypač po darbo, paliekami apversti, kad išdžiūtų ir nepridulkėtų.

Ruošiant „chromo mišinį", ištirpinama 50 g natrio ar kalio bichromato 150 ml šilto vandens, palaukiama, kol atauš, ir atsargiai pripilama 200 ml koncentruotos techninės sieros rūgšties:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 \rightarrow 2CrO_3 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Pasidaręs chromo (6) oksidas oksiduoja prie plaunamo indo sienelių prikibusias dulkes ir riebalus.

Laboratorijoje dažnai naudojamas distiliuotas vanduo laikomas plovimo kolboje, kuri turi stovėti kiekvienoje darbo vietoje (žr. 2 pav.).

3. STIKLAI IR KAMŠČIAI

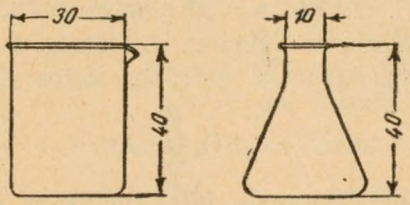
Įvairiems chemijos darbams vartojami stikliniai vamzdeliai ir lazdelės dažnai tenka piaustyti, lankstyti ir sulydyti. Norint perpiauti stiklinę lazdelę ar vamzdelį, stiklas įbrėžiamas aštria dildės briauna ar tam tikru kieto plieno peiliu ir atsargiai laužiamas. Laužiant nykščiai laikomi priešingose įbrėžimo pusėse. Kad nulaužto vamzdelio galai nebūtų aštrūs ir nesužeistų pirštų, jie aplydomi sukiojant degiklio liepsnoje. Vartojami vamzdeliai ir lazdelės t i k s u a p l y d y t a i s g a l a i s.

Norint sulenkti, stiklinis vamzdelis laikomas abiem rankomis ir sukamas plačioje liepsnoje, kol suminkštėja. Paskui jis iš liepsnos ištraukiamas ir atsargiai sulenkiamas. Plati liepsna gaunama specialiu degikliu arba užmovus ant paprasto degiklio vadinamąją „žuvies uodegą". Stiprūs tėra gerai sulenkti vamzdeliai.

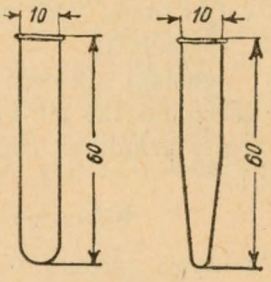
Tempiamas, sakykim iki kapiliaro, stiklinis vamzdelis kaitinamas plačioje liepsnoje (kaip ir lenkiamas), kol suminkštėja. Paskui jis ištraukiamas iš liepsnos, ištempiamas kiek reikia, ataušinamas ir nupiaunamas.

Laboratorijoje liepsnos reakcijoms dažnai vartojama platininė viela, įlydyta į stiklinį vamzdelį. Įlydant stiklinio vamzdelio galas sukiojamas liepsnoje, kol jo angelė susitraukia iki

mažos skylutės. Netoli platininės vielos galo, priglaudžiant ją prie ištemptos stiklinės lazdelės, prilydomas stikliukas. Paskui į susiaurintą vamzdelio angelę įkišama viela su stikliuku ir sulydoma. Vamzdelis su įlydyta viela įkišamas į kamštį ir laikomas mėgintuvėlyje.



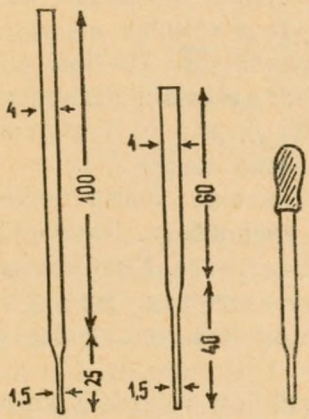
3 pav. Stiklinė ir kolba



4 pav. Mėgintuvėliai

Platina brangi, todėl jos viela dažnai pakeičiama chromnikeliu, sulydyto MgO lazdele arba grafito šipuliuku, nes šios medžiagos taip pat nedažo bespalvės liepsnos.

Kokybinės analizės indų negausu, būtent: paprastieji ir kūginiai mėgintuvėliai, stiklinės, porceliano ir stiklo plokštelės ir pipetės. Visi jie gali būti pagaminti iš paprastojo stiklo. Šildymui ir kaitinimui naudojami indai bei tigliai parenkami iš geresnio stiklo, kuris atsparesnis staigiems temperatūros pakitimams.



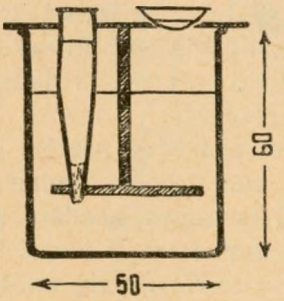
5 pav. Pipetės

Laboratorijoje naudojamiems indams užkimšti vartojami paprasti kamščiai, kurie pirmiausia suminkštinami, atsargiai juos spaudant tam tikru presu. Norint praKišti stiklinį vamzdelį, kamštis taip pat pirma suspaudomas presu ir tik paskui pragręžiamas tam tikru grąžtu. Geriau gręžia sušildytas grąžtas, kuris įremiamas į kitoje rankoje laikomą kamštį ir sukamas iš lengvo spaudžiant. Išgręžta skylė išvaloma arba padidinama apvalia dilde. Kamštyje skyles galima pradeginti ir įkaitintu geležiniu virbalu arba vinimi.

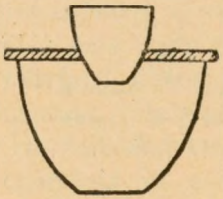
Prieš kišant pro kamščio skylę, vamzdelis suvilgytinas vandeniu. Kišama atsargiai, nes lūždamas jis gali sužeisti rankas. Gręžiant guminius kamščius, grąžtas sušlapintinas alkoholiniu KOH tirpalu ar žibalu arba pateptinas vazelinu.

4. ŠILDYMAS, KAITINIMAS IR GARINIMAS

Daugelis reakcijų vyksta tik aukštesnėje temperatūroje. Mišiniams šildyti naudojami dujų degikliai, spiritinės lemputės ir elektrinės plytelės. Dujų degiklis taip sureguliuojamas, kad degtų ne balta liepsna. Kai dujų srovė silpna, liepsna peršoka į degiklio vidų. Tam išvengti degiklio galas apsukamas tankiu vario ar skaistvario tinkleliu. Mėgintuvėlis su šildoma ar kaitinama medžiaga laikomas tiesiog liepsnoje ar



6 pav. Vandens vonia


7 pav. Oro vonia

ant plytelės, nuolat purtant, kad atskiros vietos neperkaistų ir neištikštų skysčio. Stiklinė, lėkštelė ar tiglis su šildoma bei kaitinama medžiaga statomi ant asbestuoto tinklelio, kaitinamo liepsna ar plytele. Kartais tam reikalui naudojamos vandens bei oro vonios. Šildoma stiklinė, lėkštelė ar tiglis statomi ant vonios, o mėgintuvėlis įleidžiamas į vandens vonią. Be to, šildymui ir kaitinimui kartais naudojamos smėlio vonios — smėlio pripiltos geležinės dėžės. Kaitinamas indas statomas tiesiog į smėlį.

Garinama dažniausiai lėkštelėse ir tigliuose, kurie statomi ant vandens vonios arba ant asbestuoto tinklelio. Tinklelis šildomas mikrodegikliu. Kartais garinama oro vonioje, kurią atstoja didelis metalinis (varinis) tiglis, šildomas degikliu ar plytele. Lėkštelė ar tiglis dedami į metalinį ar porcelianinį trikampį, uždėtą ant didelio tiglio.

Dažnai tenka išgarinti rūgštis. Garinant praskiestų, lygiai kaip ir koncentruotų, rūgščių tirpalus, gaunami pastovios

sudėties, vadinamieji aceotropiniai tirpalai. Atmosferos slėgime gaunami 20% HCl, 68% HNO_3 ir 98% H_2SO_4 tirpalai. Todėl rūgštys visiškai pašalinamos tik sausai garinant.

5. NUSODINIMAS

Ir ieškomi, ir šalinami iš tirpalo jonai nusodinami labai įvairiai. Pirmiausia, tai priklauso nuo analizavimo metodo. Makroanalizėje jie nusodinami mėgintuvėlyje, paėmus 5—10 ml tiriamojo tirpalo ir pridėjus nedidelį perteklių reikiamo reagento. Pusiau mikroanalizėje jonai nusodinami kūginiame mėgintuvėlyje, paėmus kelis ar kelioliką tiriamojo tirpalo lašų. Mikroanalizėje jie nusodinami ant objektinio stiklelio, paėmus 1 tiriamojo tirpalo lašą. Lašų analizėje nusodinama ant filtravimo popieriaus ar ant porcelianinės plokštelės, paėmus 1 tiriamojo tirpalo lašą ir pridėjus taip pat 1 lašą reagento.

Svarbu gauti kiek galima stambesnes nuosėdas, nes jos geriau matomos ir lengviau atskiriamos nuo tirpalo. Stambesni nuosėdų kristalai gaunami tuomet, kai nuosėdos susidaro pamažu. Todėl nusodinantis reagentas ne supilamas iš karto, bet sulašinamas. Po kiekvieno reagento lašo reikia tirpalą maišyti ar purtyti, nes maišomame tirpale greičiau tirpsta smulkieji ir auga stambesnieji kristalai. Tą reiškinį pagreitina ir aukštesnė temperatūra — tirpalas geriau susimaišo. Todėl, nusodinant šiltuose tirpaluose, gaunami stambesni kristalai.

Koloidinės nuosėdos (As_2S_3) sunkiai tenusėda; jų nusėdimui pagreitinti dedama koaguliuojančių elektrolitų.

Svarbu, kad rūpimas jonas visiškai nusėstų ir nebekenktų tolesnei analizei. Todėl nusodintojo dedama tiek, kad jo paskutinieji lašai nebeduotų nuosėdų.

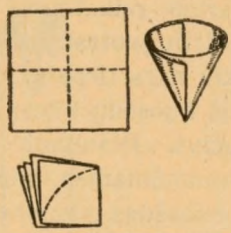
Visais atvejais vengtina nusodintojo bereikalingo pertekliaus, galinčio komplikuoti tolesnę analizę.

6. NUOSĖDŲ ATSKYRIMAS NUO TIRPALO

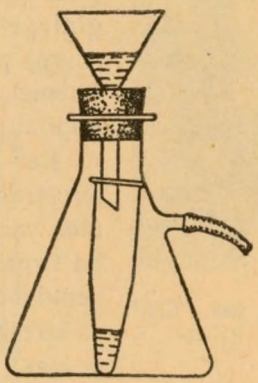
Makroanalizėje nuosėdos atskiriamos nuo tirpalo filtruojant, o pusiau mikroanalizėje — centrifuguojant. Tais atvejais, kai nuosėdos sunkios ir gerai nusistojusios, o tolesniam darbui nereikalingos, tirpalas nuo jų tiesiog nupilamas arba nusiurbiamas pipete.

Dažniausiai filtruojama pro popierinį filtrą, įstatytą į stiklinį piltuvėlį. Filtro didumas parenkamas ne pagal tirpalo, bet pagal nuosėdų kiekį. Tais atvejais, kai tėra reikalinga filtrato dalis (be nuosėdų), filtras parenkamas pagal tirpalo kiekį.

Prieš filtruojant vandeninius tirpalus, filtras suvilgomas vandeniu, o alkoholinius tirpalus — alkoholiu. Suvilgytas filtras geriau prilimpa prie piltuvėlio sienelių ir geriau sulaiko nuosėdas, ypač drumstų tirpalų. Jei filtravimo pradžioje teka drumstas filtratas,



8 pav. Filtro paruošimas



9 pav. Pagreitintas filtravimas

tai jis pakartotinai perpilamas pro filtrą, kad užsikimštų filtro akutės ir būtų sulaikytos smulkios nuosėdos. Filtras padaromas truputį mažesnis už piltuvėlį. Geriau naudoti ilgakaklius piltuvėlius, nes jie greičiau filtruoja. Pažymėtina, kad karšti skysčiai žymiai greičiau filtruojasi, negu šalti.

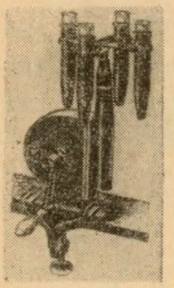
Filtrui paruošti atkerpamas keturkampis filtravimo popieriaus gabalas, du kartus sulenkiamas ir kampai nukerpami (žr. 8 pav.). Praskėstas filtras įdedamas į piltuvėlio dugną ir, laikant pirštais, suvilgomas bei prispaudomas prie piltuvėlio sienelių.

Pagreitintas filtravimo būdas pavaizduotas 9 pav. Į piltuvėlį dedamas tvirto filtravimo popieriaus filtras, o filtratas renkamas mėgintuvėlyje, įstatytame į filtravimo indą, sujungtą su sroviniu siurbliu. Kad vanduo neprasiurbtų filtro, į piltuvėlį įstatomas vadinamasis platininis kūgis.

Kai turima labai maža tirpalo ir kai nuosėdos nereikalingos, filtruojama siurbiant pro vatą. Tam tikslui pipetės galas lengvai užkemšamas vatos gabaliuku taip, kad dalis vatos liktų

lauke. Siurbiant pro taip užkimštą pipetę, nuosėdos nepatenka į jos vidų. Paskui, ištraukus vatą, iš pipetės išpilamas skaidrus tirpalas.

Pusiau mikroanalizėje filtravimas pakeičiamas centrifugavimu. Norint centrifuguoti, reakcijos atliekamos kūginiame mėgintuvėlyje, kuris įstatomas į centrifugos metalinį indelį. Į priešpriešinį indelį įstatomas kitas kūginis mėgintuvėlis su tokiu pat vandens kiekiu pusiausvyrai palaikyti. Centrifuguojama 1—2 minutes. Tuomet, priklausomai nuo kiekio, tirpalas staiga nupilamas arba išsiurbiamas pipete ar kapiliaru.



10 pav. Centrifuga

Kai tolesniam darbui reikalingos nuosėdos, nufiltruotos ar nucentrifuguotos jos perplaunamos vandeniu ar kokiu nors tirpalu. Vanduo arba tirpalas pašalina iš nuosėdų tolesniam darbui kenkiančių jonų likučius. Plaunant tam tikrų elektrolitų tirpalu, sumažinamas nuosėdų tirpumas. Nufiltruotas nuosėdas plaunant filtre, iš pipetės ar iš plovimo kolbos lašinamas skystis ant filtro kraštų taip, kad nuosėdos būtų suplaunamos į filtro dugną. Perplaunant centrifuguotas nuosėdas, iš kurių skystis išsiurbtas, įpilama į mėgintuvėlį vandens ar tam tikro tirpalo, sumaišoma stikline lazdele ir vėl centrifuguojama. Paskui skystis vėl nusiurbiamas.

7. REAKCIJŲ ATLIKIMAS

Makro- ir pusiau mikroreakcijos iš esmės nesiskiria. Skirtumas tarp jų tėra toks, kad makroreakcijai imama žymiai daugiau tiriamojo tirpalo, negu pusiau mikroreakcijai. Siekiant padidinti jautrumą, pusiau mikroreakcijos atliekamos ne paprastuose, bet mažuose kūginiuose mėgintuvėliuose, kurių mažesnis dugno plotas leidžia pastebėti mažus nuosėdų kiekius lengviau, negu normaliuose mėgintuvėliuose. Aplamai, visas reakcijas stengiamasi atlikti su kiek galima mažesniais skysčių kiekiais, nes tai sutaupo daug laiko.

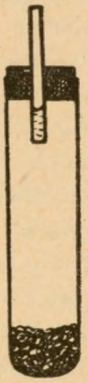
Dujas atpalaiduojančios reakcijos atliekamos mėgintuvėlyje, užkimštame kamščiu su prakištu smailėjančiu vamzdeliu, kuriame įdėta truputis tirpalo, reaguojančio su atsipalaiduojančiomis dujomis. Pavyzdžiui, reaguojant karbonatams su drus-

kos rūgštimi, susidaręs anglies dioksidas pažįstamas iš to, kad vamzdelyje, kalcio ar bario hidroksido tirpalo laše, atsiranda baltos kalcio ar bario karbonato nuosėdos:

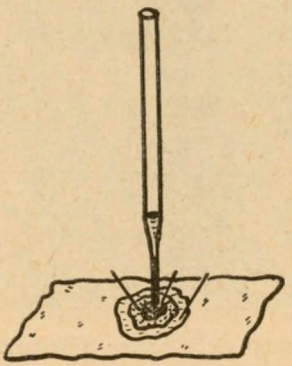
$$ZnCO_3 + 2HCl \longrightarrow CO_2 + ZnCl_2 + H_2O,$$

$$CO_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaCO_3 + H_2O.$$

Lašų reakcijos dažniausiai atliekamos, ant filtravimo popieriaus lašinant mažus tiriamojo tirpalo ir reagento lašelius. Lašinama kapiliarais, kuriuose turi būti tik tiek skysčio, kad lašas



11 pav. Dujų reakcijos



12 pav. Lašų reakcijos

nekabotų ir nekristų ant popieriaus, bet į jį tiesiog įsigertų iš priglausto kapiliaro. Lašas turi nedaug teišsiplėsti popieriuje. Todėl prie pastarojo priglaustas kapiliaras telaikomas tiek, kad pasidarytų 2—3 mm skersmens dėmė. Lašinant reagento lašą, dėmės centras paliečiamas kapiliaru, kuris užsiteršia tiriamuoju tirpalu. Todėl vartotas kapiliaras tuoj priglaudžiamas prie švaraus popieriaus ir tokiu būdu išvalomas — popierius sugeria jame buvusį skystį.

Labai maži ieškomo jono kiekiai gali neduoti spalvotos dėmės. Tuomet į tą pačią dėmę pakaitomis lašinami dar keli tiriamojo skysčio ir reagento lašai. Reakciją paryškina keli susidariusių nuosėdų sluoksniai.

Labai dažnai tiriamojo tirpalo ir reagento lašai lašinami vienas šalia kito, nes, jiems susisiekus arba juos sujungus plona stikline lazdele, gaunama ryškesnė reakcija.

Kai tiriamoje medžiagoje yra keli jonai, kurių reakcijos produktai panašios spalvos, stengiamasi gauti spalvotus žiedus. Pavyzdžiui, jei tirpale yra Ag^+, Pb^{2+}, Cu^{2+} ir kitų jonų, sudarančių spalvotus chromatus, pirmiausia ant popieriaus lašinamas kalio chromato tirpalo, o paskui ir tiriamojo tirpalo lašas. Ant pasidariusios dėmės vėl lašinamas amoniako tirpalo lašas. Švino chromatas amoniake netirpsta ir pasilieka kaip buvęs, o sidabro chromatas ištirpsta ir išsiplečia už dėmės ribų. Visą tą dėmę suvilgius acto rūgštimi, atsiranda rudai raudonas Ag_2CrO_4 žiedas, kurio viduryje lieka geltono $PbCrO_4$ dėmė. Kitų metalų chromatai ištirpsta acto rūgštyje, ir jų spalvos pradingsta.

13 pav. Darbo vieta pusiau mikroanalizei

Lašų pridėjimo tvarka dažnai turi didelę reikšmę dėmių ryškumui. Todėl, atliekant lašų reakcijas, reikia griežtai laikytis nurodytos skysčių pridėjimo tvarkos.

Mikrokristaloskopines reakcijas atliekant, sumaišomi tiriamojo tirpalo ir reagento lašai ant objektinio stiklelio, o pasidarę kristalai stebimi pro mikroskopą, padidinantį 50—200 kartų. Pažymėtina, kad būdingų formų kristalai tesusidaro palankiomis kristalinimosi sąlygomis. Būdingiausi kristalai gaunami lėtai kristalinantis, vadinasi, tirpalas turi būti vos persotintas. Dėl to mikrokristaloskopinės reakcijos atliekamos labai praskiestuose tirpaluose. Kadangi iš lėto myštančiuose tirpaluose užauga didesni ir būdingesnių formų kristalai, lašai ant objektinio stiklelio lašinami vienas šalia kito, kad ne iš karto susimaišytų.

Kai ieškoma medžiaga labai tirpi, lašų mišiniui leidžiama iš lėto garuoti.

Didelis mikrokristaloskopinių reakcijų trūkumas yra kristalų formų priklausomybė nuo tirpale esančių pašalinių medžiagų.

Gera tų reakcijų savybė yra didelis jų jautrumas. Visa tai iš šių reakcijų atlikėjo, net ir vartojančio grynus reagentus, reikalauja didelio kruopštumo.

Makroreakcijos atliekamos mėgintuvėliuose, imant po kelis mililitrus tirpalo ir taip pat po kelis mililitrus reagento.

Visoms kokybinėms reakcijoms vartojami tie patys reagentai, tačiau makroanalizei užtenka praskiestų reagentų tirpalų, pusiau mikroanalizėje vartojami koncentruotesni reagentų tirpalai, o lašų analizėje dažnai neapsieinama be koncentruotų reagentų tirpalų.

III. REAGENTAI

8. REAGENTŲ PARUOŠIMAS

Kokybinės analizės laboratorijoje vartojami reagentai esti grynos medžiagos ir jų tirpalai. Tirpalus apibūdina koncentracija, kuri reiškiama įvairiai, būtent: svorio procentais (tirpinio gramų kiekis 100 g tirpalo), tūrio procentais (tirpinio mililitrų kiekis 100 ml tirpalo), normalingumu (tirpinio gramekvivalentų kiekis tirpalo litre), molingumu (tirpinio grammolekulių kiekis tirpalo litre).

Kokybinės analizės reikalams pakanka tik apytikriai žinoti reagento koncentraciją, todėl, ruošiant tirpalus, sveriama paprastomis, bet ne precizinėmis svarstyklėmis ir tūriai matuojami ne matavimo kolbomis, bet matavimo cilindrais ar buteliais.

Ruošiant tirpalą, pirmiausia apskaičiuojama, kiek reikia imti sausos medžiagos ar koncentruoto jos tirpalo, kad, atitinkamai praskiedus, būtų gautas reikiamos koncentracijos tirpalas.

Visi reagentai tirpinami d i s t i l i u o t a m e vandenyje.

Skaičiavimo pavyzdžiai. 1. Paruošti litrą 5% natrio hidroksido tirpalo. Apskaičiuojame, kiek reikia natrio hidroksido (X_1):

$$X_1 : 1000 = 5 : 100, \quad X_1 = 50 \text{ g NaOH}.$$

50 g NaOH ištirpinę vandenyje ir praskiedę iki litro, gauname reikiamą tirpalą.

2. Paruošti 3 litrus 2 n bario chlorido tirpalo. $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ grammolekulė yra 244 g, o gramekvivalentas — 122 g. Apskaičiuojame, kiek reikia bario chlorido (X_2):

$$X_2 : 3 = 2 \cdot 122 : 1; \quad X_2 = 732 \text{ g } BaCl_2 \cdot 2H_2O.$$

732 g bario chlorido ištirpinę vandenyje ir praskiedę iki 3 litrų, gauname norimą tirpalą.

3. Paruošti 8 litrus 2% amoniako. Tirpale gryno NH_3 bus $2 \cdot 10 \cdot 8 = 160$ g. Apskaičiuojame, kiek reikia koncentruoto (25% NH_3, lyg. sv. 0,9) amoniako (X_3):

$X_3 : 160 = 100 : 25$; $X_3 = 640$ g

arba $640 : 0{,}9 = 711$ ml koncentruoto NH_3.

640 g arba 711 ml koncentruoto NH_3 praskiedę iki 8 litrų, gauname reikiamą tirpalą.

4. Paruošti 6 litrus 0,5 n druskos rūgšties iš koncentruoto HCl (lyg. sv. 1,19; 37% HCl).

Gramekvivalentas HCl yra 36,5 g. Ruošiamajame tirpale HCl bus:

$$36{,}5 \cdot 6 \cdot 0{,}5 = 109 \text{ g.}$$

Apskaičiuojame, kiek reikia koncentruotos druskos rūgšties (X_4):

$X_4 : 109 = 100 : 37$; $X_4 = 296$ g arba $296 : 1{,}19 = 249$ ml konc. HCl. 296 g arba 249 ml konc. HCl praskiedę iki 6 litrų, gauname reikiamą tirpalą.

Reagentų rūšys. Perkamieji reagentai esti įvairaus grynumo. Analizei tinka tik g r y n i reagentai. Tokių reagentų bonkučių etiketėse pažymėta, kad jie yra „chemiškai gryni“ arba „analizei gryni“.

Reagentų laikymas. Kokybinės analizės laboratorijos darbo vietose laikomi dažniausiai vartojami, vadinamieji p a r a n k i n i a i, reagentai — praskiestų rūgščių, šarmų ir kalio, natrio bei amonio druskų tirpalai. Rečiau vartojami, vadinamieji b e n d r i e j i, reagentai laikomi lentynose arba traukos spintose (koncentruotos rūgštys ir amoniakas).

Sausi reagentai laikomi plačiakaklėse, o skysti — siaurakaklėse stiklinėse bonkutėse, užkimštose šlifuotais stikliniais kamščiais. Pusiau mikro ir lašų analizės reagentai laikomi tam tikruose indeliuose su lašintuvais. Šviesai jautrūs reagentai (KJ, $AgNO_3$ ir kiti) laikomi tamsaus stiklo induose.

Reagentų užteršimo išvengiama, nepilant paimtos medžiagos atgal į bonkutę ir iš bonkutės neimant reagento lazdele ar pipete. Reagento lašas paimamas, užpylus jo ant lazdelės ar lašinant lašintuvu.

Didesni **sieros vandenilio** kiekiai (makroanalizei) gaunami Kipo inde, o mažesni (pusiau mikroanalizei) — U pavidalo vamzdelyje (žr. 14 pav.) pagal reakciją:

$$FeS + 2HCl \rightarrow H_2S + FeCl_2.$$

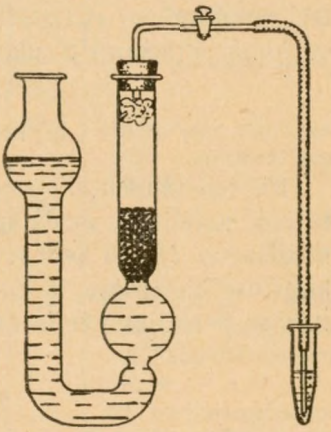
Vartojama pusiau praskiesta druskos rūgštis. Galima imti ir 15—20% sieros rūgštį, bet jokiu būdu ne azoto rūgštį, kuri oksiduoja sieros vandenilį:

$$3H_2S + 2HNO_3 \rightarrow 3S + 2NO + 4H_2O.$$

Koncentruota sieros rūgštis taip pat suardo sieros vandenilį.

Kipo inde gaunamą H_2S patartina praleisti pro tuščią dujų plovimo indą, kuriame nusėda sieros vandenilio nešami druskos rūgšties lašeliai. Pusiau mikrovamzdyje to paties pasiekiama, įdėjus prie kamščio gniužulą marlės. FeS atskiriamas nuo HCl tirpalo variniu tinkleliu.

Sieros vandenilis leidžiamas į tirpalus stikliniu vamzdeliu. Dėl didelio tų dujų nuodingumo visi darbai su jomis atliekami sulfidų kambaryje arba bendros laboratorijos geroje traukos spintoje. Sieros vandenilis leidžiamas į tirpalus tokiu greičiu, kad išeinančius burbuliukus būtų dar lengva suskaičiuoti.



14 pav. H_2S gauti aparatas

Laboratoriniams darbams dažnai vartojamas **sieros vandenilio vanduo,** gaunamas prisotinus vandenį H_2S. Tai yra nepatvarus reagentas, nes su laiku oro deguonis oksiduoja H_2S ir išskiria sierą:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O.$$

HCl, SO_2 ir Cl_2 gaunami kolboje, užkimštoje kamščiu su prakištu lašinamuoju piltuvėliu ir vamzdeliu dujoms išeiti.

HCl dujoms gauti į kolbą įdedama sauso natrio chlorido, o pro piltuvėlį lašinama koncentruota sieros rūgštis:

$$NaCl + H_2SO_4 \rightarrow HCl + NaHSO_4.$$

Sieros dioksidui gauti į kolbą dedama sauso $NaHSO_3$ ir pro piltuvėlį lašinama koncentruota sieros rūgštis:

$$NaHSO_3 + H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + NaHSO_4 + H_2O.$$

Chlorui gauti dedama į kolbą sauso kalio permanganato, o iš lašinamojo piltuvėlio lašinama pusiau praskiesta druskos rūgštis ir šildoma:

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 5Cl_2 + 2MnCl_2 + 2KCl + 8H_2O.$$

Kolba užkemšama ne guminiu, bet paprastu parafinuotu kamščiu.

Visos dujos leidžiamos į tirpalus, kaip ir sieros vandenilis. Dėl nuodingumo (Cl_2, SO_2) ir aštraus kvapo (HCl) visi darbai su jomis atliekami traukos spintoje.

10. KIETIEJI REAGENTAI

Kietieji reagentai vartojami žymiai rečiau, negu jų tirpalai, tačiau sudėtingų medžiagų analizėje jie būtini. Tai — grynos medžiagos (žr. 3 lent.). Tokie reagentai laikomi mažose užkimštose bonkutėse, iš kurių jų paimama tam tikromis stiklinėmis ar porcelianinėmis mentelėmis.

3 lentelė

Kietieji reagentai

Alavo dichloridas, $SnCl_2 \cdot 2H_2O$	Fosforo druska, $NaNH_4HPO_4 \cdot 4H_2O$
Alavo folija, Sn	Geležies drožlės, Fe
Aliuminis, Al	Gyvsidabris, Hg
Amonio chloridas, NH_4Cl	Kalcio fluoridas, CaF_2
Amonio persulfatas, $(NH_4)_2S_2O_8$	Kalio chloratas, $KClO_3$
Boraksas, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	Kalio etilksantogenatas, $SC \cdot SK \cdot OC_2H_5$
Brucinas, $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot 2H_2O$	Kalio hidrosulfatas, $KHSO_4$
Cinko žirneliai, Zn	Kalio karbonatas, K_2CO_3
Dimetilparafenileno diaminas, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$	Kalio nitratas, KNO_3
Dioksimaleino rūgštis, $COOH(OH)C : C(OH)COOH$	Kalio nitritas, KNO_2
	Kalio pirosulfatas, $K_2S_2O_7$

Kalio rodanatas, KSCN
Magnis, Mg
Natrio bismutatas, $NaBiO_3$
Natrio fluoridas, NaF
Natrio hidrokarbonatas, $NaHCO_3$
Natrio hiposulfitas, $Na_2S_2O_4$
Natrio karbonatas, Na_2CO_3
Natrio nitratas, $NaNO_3$
Natrio peroksidas, Na_2O_2
Parafenileno diaminas, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$
Piramidonas, $C_{11}H_{11}(ON_2)N(CH_3)_2$
Šlapalas, $NH_2 \cdot CO \cdot NH_2$
Švino dioksidas, PbO_2
Tiošlapalas, $NH_2 \cdot CS \cdot NH_2$
Vario drožlės, Cu

11. RŪGŠTYS

Kokybinėje analizėje vartojama nemaža koncentruotų ir praskiestų rūgščių tirpalų. Tai visų dažniausiai vartojami reagentai (žr. 4 lent.). Rūgštys laikomos siaurakaklėse šlifuotais kamščiais bonkutėse.

4 lentelė

Rūgščių tirpalai

Pavadinimas	Lyg. sv.	Normalingumas	Svorio %	Paruošimas
Acto rūgštis koncentruota	1,06	17	99,5	
„ „ praskiesta	1,016	2	12,1	116 ml konc. acto rūgšties praskiedžiama iki litro
Azoto rūgštis koncentruota	1,4	15	67	
„ „ pusiau praskiesta	1,2	6	32	Koncentruota azoto rūgštis sumaišoma su tokiu pat vandens tūriu
„ „ praskiesta		2	12	125 ml koncentruotos azoto rūgšties praskiedžiama iki litro
Druskos rūgštis koncentruota	1,19	12	37	
„ „ praskiesta	1,036	2	7	170 ml koncentruotos druskos rūgšties praskiedžiama iki litro
Druskos rūgštis pusiau praskiesta	1,09	6	18	500 ml koncentruotos druskos rūgšties praskiedžiama iki litro
HF rūgštis koncentruota	1,15	27	48	
Fosfomolibdeno rūgštis				5% tirpalas

4 lentelės tęsinys

Pavadinimas	Lyg. sv.	Normalingumas	Svorio %	Paruošimas
Fosforo rūgštis koncentruota	1,44	26	60	
Perchloro rūgštis koncentruota	1,67	12	70	
Sieros rūgštis koncentruota	1,84	36	96	
„ „ pusiau praskiesta	1,24	6	32	170 ml koncentruotos sieros rūgšties atsargiai (!) supilama į 830 ml vandens
„ „ praskiesta	1,07	2	9	55 ml koncentruotos sieros rūgšties atsargiai supilama į 945 ml vandens
Skruzdžių rūgštis koncentruota	1,22	25	98	

12. ŠARMAI

Dažniausiai vartojamas šarmas — tai amoniakas ir jo tirpalai. Kitų 5 lentelėje surašytų šarmų tirpalai palyginti retai tevartojami, bet taip pat būtini kiekvienoje laboratorijoje. Šarmų tirpalai gadina šlifuotus kamščius. Dėl to patartina juos laikyti siaurakaklėse, paprastais kamščiais užkimštose bonkutėse.

5 lentelė

Šarmų tirpalai

Pavadinimas	Normalingumas	Paruošimas
Amoniakas koncentruotas (25%, lyg sv. 0,9)	15	
Amoniakas pusiau praskiestas	6	460 ml koncentruoto amoniako praskiedžiama iki litro
„ praskiestas	2	140 ml koncentruoto amoniako praskiedžiama iki litro

Pavadinimas	Normalingumas	Paruošimas
Bario hidroksidas	0,4	Pristotintasis $Ba(OH)_2$ tirpalas
Kalcio hidroksidas	0,04	„ $Ca(OH)_2$ tirpalas
Kalio hidroksidas koncentruotas	6	340 g KOH ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama iki litro
„ „ praskiestas	2	112 g KOH ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama iki litro
Natrio hidroksidas koncentruotas	6	240 g NaOH ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama iki litro
„ „ praskiestas	2	80 g NaOH ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama iki litro

13. NEORGANINĖS DRUSKOS

Tiek mokantis analizuoti, tiek ir atliekant pilną sudėtingų medžiagų kokybinę analizę, reikia daugelio druskų tirpalų, nors kai kurie jų retai tevartojami. 6 lentelėje suminėti druskų tirpalai didesnei laboratorijai yra būtini. Druskų tirpalai laikomi mažose šlifuotais kamščiais bonkutėse.

6 lentelė

Druskų tirpalai

Pavadinimas	Formulė	Paruošimas
Alavo dichloridas	$SnCl_2 \cdot 2H_2O$	19 g druskos apipilama 25 ml koncentruoto HCl ir praskiedžiama vandeniu iki litro
Alavo tetrachloridas	$SnCl_4 \cdot 5H_2O$	29 g druskos ištirpinama litre 3 n HCl
Aliuminio chloridas	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	90 g druskos suvilgoma 20 ml 6 n HCl ir praskiedžiama vandeniu iki litro

Pavadinimas	Formulė	Paruošimas
Amonio acetatas	$CH_3 \cdot COO \cdot NH_4$	300 g druskos ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama iki litro
Amonio chloridas	NH_4Cl	54 g druskos ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama iki litro
Amonio chloridas prisotintas	NH_4Cl	290 g druskos ištirpinama litre vandens
Amonio fluoridas	NH_4F	Prisotintasis tirpalas
Amonio karbonatas	$(NH_4)_2CO_3$	96 g sutrintos druskos ištirpinama litre 2 n amoniako
Amonio molibdatas	$(NH_4)_2MoO_4$	50 g druskos ištirpinama šildant 500 ml vandens ir praskiedžiama iki litro
Amonio nitratas	NH_4NO_3	200 g druskos ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama iki litro
Amonio oksalatas	$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot \cdot H_2O$	35 g druskos ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama iki litro
Amonio persulfatas	$(NH_4)_2S_2O_8$	57 g druskos ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama iki litro
Amonio rodanatas	NH_4CNS	37,5 g druskos ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama iki litro
Amonio rodanatas (Co^{2+} rasti)	NH_4CNS	20 g druskos ištirpinama 100 ml vandens
Amonio sulfatas	$(NH_4)_2SO_4$	50 g druskos ištirpinama 100 ml karšto vandens ir ataušinus perfiltruojama
Amonio sulfidas	$(NH_4)_2S$	200 ml konc. NH_3 prisotinama H_2S, pridedama 200 ml konc. NH_3 ir praskiedžiama vandeniu iki litro
Bario chloridas	$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	61 g druskos ištirpinama vandenyje ir praskiedžiama iki litro
Berilio sulfatas	$BeSO_4 \cdot 4H_2O$	18 g druskos suvilgoma 10 ml 6 n sieros rūgšties ir praskiedžiama vandeniu iki 100 ml

Pavadinimas	Formulė	Paruošimas
Bismuto nitratas	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	80 g druskos ištirpinama 500 ml 1 n azoto rūgšties ir praskiedžiama vandeniu iki litro
Bromo vanduo	Br_2	Prisotintasis tirpalas
Chromo chloridas	$CrCl_3 \cdot 6H_2O$	51 g druskos ištirpinama 40 ml 6 n HCl ir praskiedžiama vandeniu iki litro
Cinko nitratas	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	74 g druskos ištirpinama litre vandens
Cinko-uranilo acetatas	$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot Zn(CH_3COO)_2$	10 g $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ir 6 g 30% CH_3COOH ištirpinama 50 ml vandens 30 g $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ ir 3 g 30% CH_3COOH ištirpinama 50 ml vandens Abu tirpalai sumaišomi ir kitą dieną nupilami nuo nuosėdų
Cirkonio nitratas (cirkonilo nitratas)	$Zr(NO_3)_4$	3,7 g druskos ištirpinama 20 ml konc. HCl ir praskiedžiama vandeniu iki 100 ml
Dinatrio hidroarsenatas	$Na_2HAsO_4 \cdot 12H_2O$	67 g druskos ištirpinama litre vandens
Dinatrio hidrofosfatas	$Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$	60 g druskos ištirpinama litre vandens
Formiato buferis		100 ml konc. HCOOH sumaišoma su 3 ml konc. amoniako
Geležies (3) chloridas	$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	48 g druskos suvilgoma 40 ml 6 n druskos rūgšties ir praskiedžiama vandeniu iki litro
Geležies (2) sulfatas	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	50 g druskos suvilgoma 20 ml 6 n sieros rūgšties ir praskiedžiama vandeniu iki litro
Gyvsidabrio dichloridas	$HgCl_2$	14 g druskos ištirpinama litre vandens
Gyvsidabrio (1) nitratas	$Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$	14 g druskos suvilgoma 150 ml 6 n azoto rūgšties ir praskiedžiama vandeniu iki litro
Jodo vanduo	J_2	1,3 g jodo ir 3 g KJ ištirpinama kiek galima mažesniame vandens kiekyje ir praskiedžiama iki litro

Pavadinimas	Formulė	Paruošimas
Kadmio nitratas	$Cd(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	77 g druskos ištirpinama litre vandens
Kalcio nitratas	$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	59 g druskos ištirpinama litre vandens
Kalcio sulfatas	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	Prisotintasis tirpalas
Kalio bichromatas	$K_2Cr_2O_7$	73 g druskos ištirpinama litre vandens
Kalio bromidas	KBr	59 g druskos ištirpinama litre vandens
Kalio chloratas	$KClO_3$	15 g druskos ištirpinama litre vandens
Kalio chloridas	KCl	37 g druskos ištirpinama litre vandens
Kalio chromatas	K_2CrO_4	48 g druskos ištirpinama litre vandens
Kalio dihidrostibiatas (kalio heksahidroksostibiatas)	KH_2SbO_4 arba $K[Sb(OH)_6]$	22 g druskos šildoma litre vandens ir pavirinama kelias minutes, kol ta visai ištirpsta. Greitai ataušinama ir pridedama 35 ml 6 n KOH. Kitą dieną perfiltruojama
Kalio fluoridas	$KF \cdot 2H_2O$	50 g druskos ištirpinama litre vandens
Kalio heksaciano-feroatas	$K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$	106 g druskos ištirpinama litre vandens
Kalio jodidas	KJ	13 g druskos ištirpinama litre vandens
Kalio nitratas	KNO_3	50 g druskos ištirpinama litre vandens
Kalio nitritas	KNO_2	42 g druskos ištirpinama litre vandens
Kalio permanganatas	$KMnO_4$	16 g druskos ištirpinama litre vandens
Kalio rodanatas	KSCN	17 g druskos ištirpinama litre vandens
Kabalto chloridas	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0,02% druskos tirpalas 0,5 n druskos rūgštyje (Zn^{2+} rasti)
Kobalto nitratas	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	73 g druskos ištirpinama litre vandens
Lantano nitratas	$La(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	50 g druskos ištirpinama litre vandens

Pavadinimas	Formulė	Paruošimas
Ličio chloridas	$LiCl$	0,4 g druskos ištirpinama 100 ml vandens
Magnio chloridas	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	50 g druskos ištirpinama litre vandens
„Magnio mišinys“		100 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ir 100 g NH_4Cl ištirpinama vandenyje, pridedama 50 ml koncentruoto NH_3 ir praskiedžiama vandeniu iki litro
Mangano chloridas	$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	Prisotintasis druskos tirpalas koncentruotoje druskos rūgštyje
Mangano nitratas	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	72 g druskos ištirpinama litre vandens
Molibdeninis skystis		150 g amonio molibdato ištirpinama litre vandens ir supilama į 6 n azoto rūgšties litrą. Po dviejų parų skystis nuo nuosėdų nupilamas
Natrio acetatas	CH_3COONa	136 g druskos ištirpinama litre vandens
Natrio arsenitas	$NaAsO_2$	65 g druskos ištirpinama litre vandens
Natrio chloridas	$NaCl$	17 g druskos ištirpinama litre vandens
Natrio fluoridas	NaF	21 g druskos ištirpinama litre vandens
Natrio heksanitro-kobaltiatas	$Na_3[Co(NO_2)_6]$	21 g $NaNO_2$ ir 29 g $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ištirpinama 50 ml vandens, pridedama 1 ml 80% CH_3COOH. Po paros perfiltruojama ir praskiedžiama vandeniu iki 100 ml
Natrio hidrotartratas	$NaHC_4H_4O_6$	172 g druskos ištirpinama litre vandens
Natrio karbonatas	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	48 g druskos ištirpinama litre vandens
Natrio nitratas	$NaNO_3$	42 g druskos ištirpinama litre vandens
Natrio nitritas	$NaNO_2$	34 g druskos ištirpinama litre vandens

Pavadinimas	Formulė	Paruošimas
Natrio nitroprusidas	$Na_2[Fe(CN)_5 \cdot NO] \cdot 2H_2O$	3 g druskos ištirpinama 100 ml vandens
Natrio silikatas	$Na_2SiO_3 \cdot 5H_2O$	27 g druskos ištirpinama litre vandens
Natrio sulfatas	$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	85 g druskos ištirpinama litre vandens
Natrio sulfidas	$Na_2S \cdot 9H_2O$	75 g druskos ištirpinama litre vandens
Natrio sulfidas	(grupinis reagentas)	480 g $Na_2S \cdot 9H_2O$ ir 40 g NaOH ištirpinama litre vandens
Natrio-švino-vario nitritas	$Na_2[PbCu(NO_2)_6]$ (reagentas K^+)	Į 15 ml vandens įdedama 0,2 ml 30% acto rūgšties ir ištirpinama 2 g $NaNO_2$, 0,9 g $Cu(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$ ir 1,6 g $Pb(CH_3COO)_2$. Reagentas nepatvarus
Natrio tetraboratas	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	22 g druskos ištirpinama litre vandens
Natrio tiosulfatas	$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	22 g druskos ištirpinama litre vandens
Natrio vanadatas	$NaVO_3$	2,3 g V_2O_5 ištirpinama 10 ml 2 n NaOH ir praskiedžiama vandeniu iki 100 ml
Natrio volframatas	Na_2WO_4	13 g WO_3 sulydoma su 10—15 g bevandenio Na_2CO_3. Lydalas ekstrahuojamas vandeniu ir paskui praskiedžiamas iki litro
Neslerio reagentas		115 g HgJ_2 ir 80 g KJ ištirpinama vandenyje, praskiedžiama iki 500 ml ir pridedama 500 ml 6 n NaOH tirpalo. Skystis nupilamas nuo nuosėdų ir laikomas tamsoje. Neturint HgJ_2, daroma taip: 50 g KJ ištirpinama 50 ml vandens ir pilama prisotintasis $HgCl_2$ tirpalas (po truputį), kol susidarys neištirpstančios HgJ_2 nuosėdos. Tada pridedama 200 ml 6 n NaOH,

Pavadinimas	Formulė	Paruošimas
		praskiedžiama vandeniu iki litro ir paliekama nusistoti. Paskui skaidrus tirpalas nupilamas į tamsaus stiklo butelį
Nikelio nitratas	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	72 g druskos ištirpinama litre vandens
Sidabro nitratas	$AgNO_3$	17 g druskos ištirpinama litre vandens
Stibio chloridas	$SbCl_3$	38 g druskos ištirpinama litre 6 n druskos rūgšties
Stroncio nitratas	$Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	52 g druskos ištirpinama litre vandens
Švino acetatas	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$	95 g druskos ištirpinama litre vandens
Švino nitratas	$Pb(NO_3)_2$	82 g druskos ištirpinama litre vandens
Titanilo sieros rūgštis	$H_2TiO(SO_4)_2$	10 g TiO_2 sulydoma su 60 g $KHSO_4$. Ataušęs lydalas apipilamas konc. H_2SO_4, ekstrahuojamas vandeniu ir praskiedžiamas iki 2 litrų
Uranilo acetatas	$UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	1,6 g druskos suvilgoma 4 ml 6 n acto rūgšties ir praskiedžiama vandeniu iki 100 ml
Vandenilio peroksidas	H_2O_2	10 ml 30% H_2O_2 praskiedžiama vandeniu iki 100 ml
Vario nitratas	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	60 g druskos ištirpinama litre vandens

14. ORGANINIAI REAGENTAI

Organiniai reagentai vartojami specialioms, spalvinėms reakcijoms atlikti. 7 lentelėje surašyti tik svarbiausieji iš jų. Šių reagentų tirpalai laikomi siaurakaklėse mažose šlifuotais kamščiais bonkutėse.

Organinių reagentų tirpalai

Pavadinimas	Formulė	Paruošimas
Aliuminonas	$C_{22}H_{11}O_9(NH_4)_3$	0,5% vandeninis tirpalas
Alizarinas	$C_{14}H_5O_2(OH)_2SO_3Na$	Prisotintasis alkoholinis tirpalas
Anilinas	$C_6H_5NH_2$	1 ml medžiagos ištirpinama 40 ml vandens
Anilino chloridas	$C_6H_5NH_2 \cdot HCl$	Į ką tik pagamintą anilino dalimis pridedama toks pat tūris koncentruoto HCl ir aušinant skiedžiama vandeniu, kol kristalai ištirpsta
Antipirinas	$(CH_3)_2C_3HON_2 \cdot C_6H_5$	5% vandeninis tirpalas
Antranilo rūgštis	$NH_2C_6H_4 \cdot COOH$	13 g medžiagos ištirpinama 22 ml 1 n NaOH tirpale ir praskiedžiama vandeniu iki litro
Benzidinas	$NH_2(C_6H_4)_2NH_2$	1. 2% alkoholinis tirpalas 2. Prisotintasis tirpalas 30% acto rūgštyje
Benzidino acetatas	$NH_2(C_6H_4)_2NH_2 \cdot 2CH_3COOH$	0,5 g benzidino ištirpinama 10 ml koncentruotos acto rūgšties ir praskiedžiama vandeniu iki 100 ml
Brucino acetatas su NaBr	$C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot CH_3COOH + NaBr$	6,5 g brucino ir 10 g NaBr ištirpinama 50 ml 4 n acto rūgšties ir 150 ml vandens
Chinaldino rūgštis	$C_9H_6N \cdot COOH$	3% vandeninis tirpalas
Chinalizarinas	$C_{14}H_4O_2(OH)_4$	1. 0,05 g medžiagos ištirpinama 100 ml 0,1 n NaOH tirpalo (Be^{2+} rasti) 2. 10% alkoholinis tirpalas (Mg^{2+} rasti) 3. 0,01% tirpalas konc. sieros rūgštyje (BO_3^- rasti)
Chromotropo rūgštis	$(OH)_2C_{10}H_4(HSO_3)_2$	5% vandeninis tirpalas arba 5% tirpalas 4 n druskos rūgštyje

Pavadinimas	Formulė	Paruošimas
Cinchoninas	$C_{19}H_{24}N_2O$	20 g medžiagos ištirpinama 200 ml 6 n druskos rūgšties
Citrinos rūgštis	$C_3H_4OH(COOH)_3 \cdot H_2O$	140 g medžiagos ištirpinama litre vandens
Dietilfosforo ditiorūgštis	$(C_2H_5)_2P(:S)SH$	10% vandeninis tirpalas
Difenilaminas	$(C_6H_5)_2NH$	1 g medžiagos ištirpinama 100 ml konc. sieros rūgšties
Difenilkarbazidas	$(C_6H_5NHNH)_2CO$	1% alkoholinis tirpalas
Difenilkarbazonas	$(C_6H_5)_2CH_2ON_4$	0,1% alkoholinis tirpalas
Dimetilglioksimas	$(CH_3C : NOH)_2$	10 g medžiagos ištirpinama 100 ml alkoholio ir praskiedžiama vandeniu iki litro
Dimetilparafenileno diaminas	$NH_2C_6H_4N(CH_3)_2$	Kieti milteliai
Dinitrodifenilkarbazidas	$(C_6H_6O_2N_3)_2CO$	0,1% alkoholinis tirpalas
Dipikrilaminas	$NH(C_6H_2)_2(NO_2)_6$	10 g medžiagos apipilama 100 ml 1 n sodos tirpalu, pašildoma iki virimo, praskiedžiama vandeniu iki litro ir perfiltruojama
Ditizonas	$N_2CS(NH)_2(C_6H_5)_2$	0,01 g medžiagos ištirpinama 100 ml anglies chlorido ar $CHCl_3$
Etileno diaminas	$NH_2CH_2CH_2NH_2$	10% vandeninis tirpalas
Etilo acetatas	$CH_3COOC_2H_5$	
Fenolis	C_6H_5OH	
Fluoresceinas	$C_{20}H_{12}O_5 \cdot H_2O$	Prisotintame medžiagos tirpale 50% alkoholyje išmirkomos filtravimo popieriaus juostelės ir išdžiovinamos
Formaldehidas (Formalinas)	HCHO	1. 40% vandeninis tirpalas 2. 125 ml 40% tirpalo praskiedžiama vandeniu iki litro

Pavadinimas	Formulė	Paruošimas
Fuksinas ir malachito žaliasis	$C_{20}H_{20}N_3Cl + C_{22}H_{25}N_2Cl$	Trys tūriai 0,025% vandeninio fuksino tirpalo sumaišoma su vienu tūriu 0,025% malachito žaliojo vandeninio tirpalo
Glicerinas	$C_3H_5(OH)_3$	
Hematoksilinas	$C_{16}H_{14}O_6 \cdot 3H_2O$	0,05% vandeninis tirpalas
Kakotelinas	$C_{20}H_{20}O_5N_2(NO_2)H_2O$	Prisotintasis vandeninis tirpalas
Krakmolo kleisteris	$(C_6H_{10}O_5)n$	2 g krakmolo sumaišoma su trupučiu vandens, pridedama 100 ml verdančio vandens, užvirinama, perfiltruojama ir pridedama 1 g KJ
Kupferonas	$C_6H_5N(NO)ONH_4$	5% vandeninis tirpalas
Kurkuminas	$C_{21}H_{20}O_6$	10 g medžiagos pavirinama 50 ml alkoholio, perfiltruojama ir pridedama antra tiek vandens
Kurkumos popierius		Storo filtravimo popieriaus juostelės įmirkomos kurkumos tinktūroje ir išdžiovinamos tamsoje
Maloninė rūgštis	$COOHCH_2COOH$	100 g medžiagos ištirpinama litre vandens
Metilo violetinis		0,02% vandeninis tirpalas
Morinas	$C_{16}H_{10}O_7 \cdot 2H_2O$	Prisotintasis tirpalas 20% alkoholyje
Naftazarinas	$C_{10}H_4O_2(OH)_2$	0,03% alkoholinis tirpalas
alfa Naftilaminas	$C_{10}H_7NH_2$	0,3 g medžiagos pavirinama 20 ml vandens, ir į bespalvį tirpalą pridedama 150 ml 2 n acto rūgšties
beta Naftochinolinas	$C_{13}H_9N$	Į 100 ml vandens įpilama 5 ml konc. H_2SO_4 ir ištirpinama 2 g medžiagos

Pavadinimas	Formulė	Paruošimas
Natrio rodizonatas	$Na_2C_6H_6$	5% vandeninis tirpalas
Natrio salicilatas	HOC_6H_4COONa	Prisotintasis vandeninis tirpalas
Nitronas	$C_6H_5(C_6H_3N)_2C_2HN_2$	10% tirpalas 5% acto rūgštyje
alfa Nitrozo-beta naftolis	$HOC_{10}H_6NO$	Į 20 ml vandens įpilama 1 ml 2 n NaOH bei 1 g medžiagos, šildoma, kol ištirpsta, perfiltruojama ir praskiedžiama vandeniu iki 200 ml
Oksalo rūgštis	$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	126 g medžiagos ištirpinama litre vandens (čia gaunamas 2 n tirpalas)
Ortooksichinolinas	C_9H_6NOH	1. 1% alkoholinis tirpalas 2. 2,5 g medžiagos ištirpinama 100 ml 6% acto rūgšties
Pikrino rūgštis	$HOC_6H_2(NO_2)_3$	0,4% vandeninis tirpalas
Pikrolono rūgštis	$C_{10}H_3N_4O_5$	0,25% vandeninis tirpalas
Pirogalolas	$C_6H_3(OH)_3$	7% tirpalas prisotintame Na_2SO_3 tirpale
Pirokatechinas	$C_6H_4(OH)_2$	10% vandeninis tirpalas
Rezorcinas	$C_6H_4(OH)_2$	10% alkoholinis tirpalas
Rodaminas B	$C_{28}H_{30}O_2N_2$	0,01% vandeninis tirpalas
Rubeano rūgštis	$(NHCSH)_2$	1% alkoholinis tirpalas
Salicilo rūgštis	HOC_6H_4COOH	1 g medžiagos ištirpinama 100 ml 40% alkoholyje
Strichnino sulfatas	$C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot H_2SO_4$	1% tirpalas koncentruotoje sieros rūgštyje
Sulfanilinė rūgštis	$NH_2C_6H_4SO_3H \cdot 2H_2O$	0,5 g medžiagos ištirpinama 150 ml 2 n acto rūgštyje
Sulfosalicilo rūgštis	$SO_3HC_6H_3(OH) \cdot COOH$	10% vandeninis tirpalas
Šlapalas (urea)	NH_2CONH_2	100 g medžiagos ištirpinama 500 ml 6 n druskos rūgštyje

7 lentelės tęsinys

Pavadinimas	Formulė	Paruošimas
Taninas	$C_{14}H_{10}O_9 \cdot 2H_2O$	10% vandeninis tirpalas
Tionalidas	$HSCH_2CONHC_{10}H_7$	1% alkoholinis tirpalas
Tiošlapalas (tiourea)	NH_2CSNH_2	10% vandeninis tirpalas
Titano geltonasis		0.05% alkoholinis tirpalas
Urotropinas	$(CH_2)_6N_4$	15% vandeninis tirpalas
Vyno rūgštis	$H_2C_4H_4O_6$	150 g medžiagos ištirpinama litre vandens (čia gaunamas 2 n tirpalas)

IV. TEORIJA

15. KONCENTRACIJOS REIKŠMĖ

Dauguma kokybinės analizės reakcijų yra grįžtamosios. Jos baigiasi pusiausvyra. Cheminių reakcijų greitis matuojamas reaguojančių medžiagų koncentracijos pakitimu per laiko vienetą. Kadangi cheminis poveikis tarp molekulių ir jonų tėra galimas jiems susidūrus, tai reakcijos greitis turi priklausyti nuo susidūrimų skaičiaus, kuris savo ruožtu priklauso nuo reaguojančių medžiagų koncentracijos. Grįžtamojoje reakcijoje,

$$A+B \leftrightarrows C+D,$$

kairiosios reakcijos greitis (v_1) bus proporcingas A ir B medžiagų koncentracijoms, o dešiniosios reakcijos greitis (v_2) bus proporcingas C ir D medžiagų koncentracijoms. Medžiagų koncentracijas pažymėję laužtiniais skliaustais, o proporcingumo koeficientus — k_1 ir k_2, abiejų reakcijų greičius išreiškiame taip:

$$v_1 = k_1 \cdot [A] \cdot [B]; \quad v_2 = k_2 \cdot [C] \cdot [D].$$

Jei, pvz., [A] ir [B] koncentracijos lygios vienam moliui litre, tai

$$v_1 = k_1.$$

Iš to seka, kad reakcijos greičio konstanta yra toks reakcijos greitis, kai reaguojančių medžiagų koncentracija (arba jų sandauga) lygi vienetui.

Nusistovėjus pusiausvyrai, abiejų reakcijų greičiai tampa lygūs:

$$v_1 = v_2, \text{ arba}$$

$$k_1 \cdot [A] \cdot [B] = k_2 \cdot [C] \cdot [D], \text{ t. y. } \frac{k_1}{k_2} = \frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]}.$$

k_1 ir k_2 konstantų santykis taip pat turi būti konstanta, kurią pažymėję raide K, gauname:

$$\frac{[C] \cdot [D]}{[A] \cdot [B]} = K.$$

Visai tokiu pat būdu surandama, kad $mA + nB \rightleftarrows xC + yD$ reakcijai galios lygtis:

$$\frac{[C]^x \cdot [D]^y}{[A]^m \cdot [B]^n} = K.$$

Ši lygtis yra masių veikimo dėsnio išraiška, pasakanti, kad pusiausvyros atveju (pastovioje temperatūroje) reakcijos produktų molinių koncentracijų sandauga, padalyta iš reaguojančių medžiagų molinių koncentracijų sandaugos, yra pastovus dydis. Jisai vadinamas pusiausvyros konstanta. Kadangi toji konstanta (K) yra lygi k_1 ir k_2 santykiui, ji parodo, kiek kartų kairiosios reakcijos greitis didesnis už dešiniosios reakcijos greitį (pastovioje temperatūroje), esant toms pačioms koncentracijoms (molis/litre). Jei K mažesnė už vienetą, tai dešinioji (grįžtamoji) reakcija vyksta greičiau, negu kairioji.

Pažymėtina, kad pusiausvyros reakcijos nepageidaujamos ne tik analizėje, bet ir pramonėje.

Tačiau pusiausvyros konstanta leidžia apskaičiuoti, kiek reikia paimti atitinkamos medžiagos, kad reakcija taptų praktiškai negrįžtama, t. y. vyktų iki galo.

16. ELEKTROLITAI

Dauguma kokybinės analizės reakcijų yra joninės. Todėl svarbu žinoti vartojamų junginių suskilimo į jonus laipsnį. Skaičius, rodąs suskilusią į jonus elektrolito dalį, vadinamas elektrolitinės disociacijos laipsniu ir žymimas raide α. Kai kuriems elektrolitams įvairiais būdais nustatytų

disociacijos laipsnių geras sutapimas patvirtina elektrolitinės disociacijos teorijos (jos kūrėjas Arenijus) teisingumą. Tačiau tyrimas rodo, kad Arenijaus teoriją tegalima taikyti silpniems t. y. sunkiai į jonus teskylantiems, elektrolitams. Stipriems elektrolitams buvo sukurta atskira teorija, kurios pagrindas yra jonų tarpusavio veikimas.

Elektrolitų disociacijos laipsnis turi didelę reikšmę, nes jis nulemia medžiagų aktyvumą. Nustatyta, kad 1 n acto rūgšties tik 0,42% tėra suskilusios į jonus, o tokios pat koncentracijos druskos rūgštis visa suskyla į jonus. Todėl tomis rūgštimis apipylus cinką ar kalcio karbonatą, druskos rūgštis tirpins juos daug greičiau, negu acto rūgštis. Dėl tos pat priežasties bario chromatas, kalcio oksalatas ir cinko sulfidas tirpsta praskiestoje druskos rūgštyje, bet netirpsta acto rūgštyje.

8 lentelė

Elektrolitų disociacijos laipsniai 0,1 n tirpale (18°)

Elektrolitas	Disociacijos laipsnis %	Elektrolitas	Disociacijos laipsnis %	Elektrolitas	Disociacijos laipsnis %
HNO_3	92	HF	15	NaOH	84
HCl	91	$H_2C_4H_4O_6$	13	NH_4OH	1,3
HBr	90	CH_3COOH	1,3	KCl	86
HJ	90	H_2CO_3	0,17	$NaNO_3$	86
H_2SO_4	58	H_2S	0,07	K_2SO_4	73
$H_2C_2O_4$	31	H_3BO_3	0,01	$BaCl_2$	73
H_3PO_4	26	HCN	0,007	$AlCl_3$	65
H_2SO_3	20	KOH	89	$CuSO_4$	40

8 lentelėje matyti, kad HNO_3, HCl, HBr, HJ, KOH, NaOH, H_2SO_4 ir nemaža druskų yra stiprūs elektrolitai, nors jų disociacijos laipsniai nėra tikri, bet tik tariami. Mat, stiprių elektrolitų tirpaluose yra didelė jonų koncentracija, ir gretimi jonai veikia vieni kitus, neleisdami laisvai judėti.

Silpnieji elektrolitai. Būdingas silpnas elektrolitas yra acto rūgštis, disocijuojanti šitaip:

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-.$$

Šiai pusiausvyros reakcijai galioja lygtis:

$$\frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = K.$$

K yra elektrolito **disociacijos konstanta**, arba elektrolito linkimo skilti į jonus matas. Kai disociacijos laipsnis yra α ir kai acto rūgšties molių tirpalo litre yra c, tai

$$[H^+] = [CH_3COO^-] = c\alpha \text{ ir}$$
$$[CH_3COOH] = c - c\alpha = c(1-\alpha).$$

Tuomet $\frac{c\alpha \cdot c\alpha}{c(1-\alpha)} = K$, arba $\frac{c\alpha^2}{1-\alpha} = K.$ (1)

Taip išreikštas vadinamasis **praskiedimo** dėsnis nusako silpno elektrolito disociacijos laipsnio priklausomybę nuo koncentracijos. Kai silpno elektrolito tirpalas ne per daug praskiestas, tai $1-\alpha$ yra artimas vienetui. Tuomet

$$c\alpha^2 = K \text{ ir } \alpha = \sqrt{\frac{K}{c}}.$$

Tatai sako, kad, mažėjant silpno elektrolito koncentracijai, t. y. didėjant praskiedimui, didės ir disociacijos laipsnis.

Silpno elektrolito disociacijos konstantą nesunku apskaičiuoti pagal lygtį (1), nes tereikia nustatyti jo disociacijos laipsnį tam tikros koncentracijos tirpale.

9 lentelė

Acto rūgšties disociacijos laipsnis ir konstanta

Koncentracija (moliais/litre)	Disociacijos laipsnis	Disociacijos konstanta
0,2	0,00954, arba 0,954%	$1{,}82 \cdot 10^{-5}$
0,1	0,0136, „ 1,36%	$1{,}85 \cdot 10^{-5}$
0,01	0,0419, „ 4,19%	$1{,}83 \cdot 10^{-5}$
0,005	0,0585, „ 5,85%	$1{,}82 \cdot 10^{-5}$

Daugiavandenilės rūgštys skyla į jonus pakopiškai. Kiekvieną skilimo pakopą atitinka sava disociacijos konstanta, pvz.:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-; \quad HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-},$$

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]} = 5{,}7 \cdot 10^{-8}, \quad K_2 = \frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]} = 1{,}2 \cdot 10^{-15}.$$

Iš disociacijos konstantų (žr. 10 lent.) pagal (1) formulę apskaičiuojami disociacijos laipsniai ir atskirų jonų koncentracijos silpnų elektrolitų tirpaluose.

Bendro jono veikimas. Į silpno elektrolito, pavyzdžiui acto rūgšties, tirpalą įdėjus kurio nors acetato, pastarasis suskyla į jonus ir tuo padidina acetato jonų koncentraciją tirpale. Todėl trupmenoje

$$\frac{[H^+] \cdot [CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

smarkiai padidėja skaitiklis ir tuo pačiu trupmenos reikšmė prašoka disociacijos konstantos reikšmę. Pusiausvyra nusistoja, ir trupmenos reikšmė prilygsta konstantos reikšmei tik vandenilio jonų daliai susijungus su acetato jonais ir sudarius nedisocijuotą acto rūgštį. Tuo būdu į acto rūgšties tirpalą pridėtas, pavyzdžiui, CH_3COONa smarkiai sumažina acto rūgšties disociacijos laipsnį. Vadinasi, silpnos rūgštys, ištirpusios su savo druskomis, tampa dar silpnesnės.

Tokiu pat būdu amonio druskos sumažina amonio hidroksido disociacijos laipsnį tirpale. Iš pasakyto aišku, kad bendro jono įvedimas į tirpalą sumažina silpno elektrolito disociacijos laipsnį ir priverčia jo jonus jungtis į molekules.

10 lentelė

Kai kurių elektrolitų disociacijos konstantos (18—25°)

Elektrolitas	Disociacijos konstanta	Elektrolitas	Disociacijos konstanta
CH_3COOH	$K=1{,}8\cdot10^{-5}$		$K_2=1{,}8\cdot10^{-5}$
H_2SnO_3	$K=4\cdot10^{-10}$		$K_3=4\cdot10^{-6}$
$HAlO_2$	$K=4\cdot10^{-13}$	H_3PO_4	$K_1=7{,}5\cdot10^{-3}$
H_2CO_3	$K_1=3{,}7\cdot10^{-7}$		$K_2=6{,}2\cdot10^{-8}$
	$K_2=5{,}7\cdot10^{-11}$		$K_3=4{,}8\cdot10^{-13}$
$HAsO_2$	$K=5{,}8\cdot10^{-10}$	$HClO$	$K=3{,}2\cdot10^{-8}$
H_3AsO_4	$K_1=5{,}6\cdot10^{-3}$	HNO_2	$K=4\cdot10^{-4}$
	$K_2=1{,}7\cdot10^{-7}$	$H_2C_2O_4$	$K_1=6{,}5\cdot10^{-2}$
	$K_3=3\cdot10^{-12}$		$K_2=6{,}1\cdot10^{-5}$
C_6H_5COOH	$K=6{,}3\cdot10^{-5}$	$HSCN$	$K=1\cdot10^{-4}$
H_3BO_3	$K_1=5{,}8\cdot10^{-10}$	H_2SO_4	$K_2=1{,}2\cdot10^{-2}$
	$K_2=1{,}8\cdot10^{-13}$	H_2S	$K_1=5{,}7\cdot10^{-8}$
	$K_3=1{,}6\cdot10^{-14}$		$K_2=1{,}2\cdot10^{-15}$
$HCrO_2$	$K=9\cdot10^{-17}$	H_2SiO_3	$K_1=1\cdot10^{-10}$
H_2CrO_4	$K_2=3{,}2\cdot10^{-7}$		$K_2=2\cdot10^{-12}$
HCN	$K=7{,}2\cdot10^{-10}$	$HCOOH$	$K=1{,}8\cdot10^{-4}$
$C_3H_4OH\cdot(COOH)_3$	$K_1=8{,}7\cdot10^{-4}$	H_2SO_3	$K_1=1{,}7\cdot10^{-2}$
			$K_2=6\cdot10^{-8}$

10 lentelės tęsinys

Elektrolitas	Disociacijos konstanta	Elektrolitas	Disociacijos konstanta
H_2O	$K=1{,}8\cdot10^{-16}$	$Hg(OH)_2$	$K_1=7\cdot10^{-12}$
$H_2C_4H_4O_6$	$K_1=1\cdot10^{-3}$		$K_2=2\cdot10^{-23}$
	$K_2=4{,}6\cdot10^{-10}$	$Ca(OH)_2$	$K_2=3\cdot10^{-2}$
NH_4OH	$K=1{,}8\cdot10^{-5}$	$Mn(OH)_2$	$K_2=3\cdot10^{-4}$
$C_6H_5NH_2$	$K=3{,}8\cdot10^{-10}$	C_5H_5N	$K=1{,}4\cdot10^{-9}$
$(C_6H_4)_2(NH_2)_2$	$K_1=9{,}3\cdot10^{-10}$	$CO(NH_2)_2$	$K=1{,}5\cdot10^{-14}$
$Be(OH)_2$	$K_2=5{,}0\cdot10^{-11}$	$Pb(OH)_2$	$K_1=9{,}6\cdot10^{-4}$
Brucinas	$K_1=9{,}2\cdot10^{-7}$		$K_2=3\cdot10^{-8}$
	$K_2=2\cdot10^{-12}$	$CS(NH_2)_2$	$K=1{,}1\cdot10^{-15}$
$Zn(OH)_2$	$K_1=4{,}4\cdot10^{-5}$		
	$K_2=1{,}5\cdot10^{-9}$		

Galimas ir priešingas reiškinys. Įpylus į amonio hidroksido tirpalą rūgšties (H^+), vandenilio jonai jungsis su hidroksilo jonais ir sudarys nedisocijuotas vandens molekules, vadinasi, trupmenos

$$\frac{[NH^+]\cdot[OH^-]}{[NH_4OH]}$$

skaitiklis sumažės, o pati trupmena taps mažesnė už disociacijos konstantą. Pusiausvyra atsistatys, tik disocijuojant amonio hidroksidui į jonus. Taigi, šalindami pusiausvyros jonus, sukeliame silpno elektrolito disociaciją.

Stiprieji elektrolitai. Disocijuojant silpniems elektrolitams, nusistoja pusiausvyra, kuri apibūdinama tam tikra konstanta. Bandymai rodo, kad stipriųjų elektrolitų disociacijai nepritaikomas masių veikimo dėsnis, ir dėl to stiprieji elektrolitai neturi disociacijos konstantų. Vadinasi, taikydami jiems masių veikimo dėsnį, negauname pastovios konstantos, nes ši priklauso nuo praskiedimo.

11 lentelė

KCl disociacija (18°)

Koncentracija (moliais/litre)	Disociacijos laipsnis	Disociacijos konstanta
2	0,712	3,52
1	0,756	2,34
0,5	0,788	1,46
0,1	0,862	0,536
0,01	0,942	0,152

Debajaus ir Hiukelio 1923 m. sukurtoji stipriųjų elektrolitų teorija teigia, kad tie elektrolitai tirpale yra visiškai suskilę į jonus. Jų disociacijos laipsnio kitimas su praskiedimu paaiškintinas tuo, kad tas laipsnis nustatomas iš tirpalo laidumo matavimų. Laidumas gi priklauso ne tik nuo jonų koncentracijos, bet ir nuo jų judrumo. Arenijaus teorija tvirtina, kad jonų judrumas priklauso tik nuo jų prigimties, bet nepriklauso nuo koncentracijos. Stiprūs elektrolitai sudaro daug jonų, kuriuos apsupa kiti, su priešingu krūvio ženklu jonai, sudarydami *joninę sferą*, trukdančią pirmiesiems judėti tirpale. Šis trukdymas bus juo didesnis ir reliatyvus laidumas juo mažesnis, juo didesnė tirpalo koncentracija. Todėl ekvivalentinio tirpalo laidumo didėjimas su praskiedimu stipriems elektrolitams aiškintinas ne disociacijos laipsnio, bet jonų judrumo didėjimu dėl jų tarpusavio veikimo susilpnėjimo. Taigi, stiprių elektrolitų tirpalų laidumo matavimai parodo ne tikrą, bet tik tariamąjį disociacijos laipsnį.

Aktyvumas. Tarpusavio jėgos trukdo jonams judėti ir reaguoti. Todėl bendras jų veikimas tirpale yra mažesnis, negu rodo koncentracija. Dėl to ir prireikė kalbėti apie jonų aktyvumą (a), kuris suprantamas kaip veikianti koncentracija reakcijoje. Pavyzdžiui, jei 0,1 n HCl tirpale H^+ ir Cl^- jonų aktyvumas yra 0,0814, tai reakcijose tie jonai veiks taip, lyg jų koncentracijos būtų ne 0,1, bet tik 0,0814 gramjono litre. Jonų aktyvumo santykis su koncentracija vadinamas *aktyvumo koeficientu* (f_a). Kalbėtu atveju

$$f_a = \frac{0{,}0814}{0{,}1} = 0{,}814.$$

Pažymėję jonų aktyvumą raide a, o koncentraciją — c, turėsime:

$$f_a = \frac{a}{c}, \text{ arba } a = f_a \cdot c.$$

Vadinasi, jonų aktyvumas lygus jų koncentracijos ir aktyvumo koeficiento sandaugai.

Aktyvumo koeficientas — tarpjoninių jėgų matas reakcijoje. Kai $f_a < 1$, tai $a < c$ ir jonai veikia taip, lyg jų būtų mažiau. Kai $f_a = 1$, tai $a = c$. Tuomet jonai veikia atitinkamai savo koncentracijai. Su stipriais elektrolitais šitaip atsitinka tik labai praskies-

tuose tirpaluose (0,0001 M), kuriuose atstumai tarp jonų yra tokie dideli, kad tarp jų veikiančios jėgos nustoja praktinės reikšmės. Panaši padėtis yra ir nelabai koncentruotų silpnų elektrolitų tirpaluose, nes dėl nedaugelio disocijuotų molekulių esti maža jonų koncentracija.

Šitaip suprantant jonų aktyvumą, masių veikimo dėsnio lygtyje vietoj jonų koncentracijų reikia imti koncentracijos ir jonų aktyvumo koeficiento sandaugą. Tiesa, silpnų elektrolitų tirpalams galima imti koncentracijas, nes jų $f_a = 1$ ir $a = c$, bet ir tai tik tais atvejais, kai tirpale nėra pašalinių stiprių elektrolitų, veikiančių jonų aktyvumą.

Aplamai, dėl tarpjoninių jėgų veikimo aktyvumo koeficientas priklauso ir nuo pačių jonų, ir nuo pašalinių elektrolitų koncentracijos tirpale. Aktyvumo koeficientas mažėja, didėjant vadinamajai j o n i n e i j ė g a i, priklausančiai nuo visų tirpalo jonų koncentracijų ir krūvių. Joninė jėga yra tirpalo elektrinio lauko įtempimo matas (μ). Ji apskaičiuojama iš lygties:

$$\mu = 0{,}5(c_1 \cdot z_1^2 + c_2 \cdot z_2^2 + \ldots + c_n^n \cdot z_n^2).$$

Čia c_1, $c_2 \ldots c_n$ yra atskirų jonų koncentracijos tirpale, o z_1, $z_2 \ldots z_n$ — jų krūviai. Taigi, 0,1 M HCl ir 0,2 M $CaCl_2$ tirpalo joninė jėga taip apskaičiuojama:

$$\mu = 0{,}5(0{,}1 + 0{,}2 \cdot 2^2 + 0{,}5) = 0{,}7.$$

Čia 0,1, 0,2 ir 0,5 yra H^+, Ca^{2+} ir Cl^- koncentracijos; vandeniliui ir chlorui z lygus 1, o kalciui — 2.

Aktyvumo koeficiento apskaičiavimas iš joninės jėgos yra tikrai sudėtingas, bet praskiestiems tirpalams, kurių ta jėga ne didesnė kaip 0,005, galioja formulė:

$$\lg f_a = -0{,}5 \cdot z^2 \sqrt{\mu}.$$

Patyrimas moko, kad praskiestuose tirpaluose, kurių joninė jėga vienoda, ir turinčių vienodus krūvius jonų aktyvumo koeficientai yra beveik vienodi.

Kadangi kokybinėje analizėje dažnai dirbama su tirpalais, turinčiais keleriopus nežinomos koncentracijos jonus, tai nėra galimybės naudotis aktyvumo koeficientais. Užtat naudojamasi koncentracijomis. Toksai suprastinimas yra visiškai leistinas,

nes iš viso kokybinėje analizėje dauguma skaičiavimų tėra atliekami dėl pavaizdumo arba svarbiausiai reakcijos krypčiai suprasti.

12 lentelė

Aktyvumo koeficientai

Jonų aktyvumo koeficientai	Kai joninė jėga yra				
	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
Vienvalenčių	0,96	0,95	0,93	0,85	0,80
Dvivalenčių	0,86	0,74	0,65	0,56	0,46
Trivalenčių	0,72	0,62	0,52	0,28	0,20
Keturvalenčių	0,54	0,43	0,32	0,11	0,06

17. VANDENS ELEKTROLITINĖS DISOCIACIJOS PADARINIAI

Dauguma kokybinės analizės reakcijų atliekamos vandeniniuose tirpaluose, todėl ir maža elektrolitinė vandens disociacija turi didelę reikšmę. Taikydami masių veikimo dėsnį $H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$ reakcijai, gausime:

$$\frac{[H^+] \cdot [OH^-]}{[H_2O]} = K.$$

Kadangi tik nežymi vandens dalis suskyla į jonus, tai jo molekulių koncentraciją galima laikyti pastovia ir šios reikšmę prijungti prie konstantos:

$$K \cdot [H_2O] = K_{H_2O}.$$

Tuomet:

$$K_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}.$$

Kambario temperatūroje (tiksliau, esant 22°) ir gryname vandenyje $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$. Vandens joninė sandauga didėja su temperatūra.

Vandens aktyvumas priklauso nuo H ir OH jonų koncentracijų, todėl karštas vanduo yra aktyvesnis, negu šaltas. Grynas vanduo neutralus, nes jame yra po lygiai H^+ ir OH^-. Pridėjus į tokį vandenį rūgšties, padidėja vandenilio jonų, o pridėjus

13 lentelė

Vandens joninė sandauga ir temperatūra

C°	K_{H_2O}	[H+]=[OH−]	C°	K_{H_2O}	[H+]=[OH−]
0	$0{,}13 \cdot 10^{-14}$	$0{,}36 \cdot 10^{-7}$	40	$3{,}8 \cdot 10^{-14}$	$1{,}95 \cdot 10^{-7}$
10	$0{,}36 \cdot 10^{-14}$	$0{,}59 \cdot 10^{-7}$	50	$5{,}6 \cdot 10^{-14}$	$2{,}4 \cdot 10^{-7}$
20	$0{,}86 \cdot 10^{-14}$	$0{,}93 \cdot 10^{-7}$	60	$12{,}6 \cdot 10^{-14}$	$3{,}5 \cdot 10^{-7}$
22	$1{,}00 \cdot 10^{-14}$	$1{,}00 \cdot 10^{-7}$	80	$34 \cdot 10^{-14}$	$5{,}8 \cdot 10^{-7}$
30	$1{,}89 \cdot 10^{-14}$	$1{,}37 \cdot 10^{-7}$	100	$74 \cdot 10^{-14}$	$8{,}6 \cdot 10^{-7}$

šarmų, padidėja hidroksilo jonų koncentracija, nors joninė sandauga lieka pastovi. Iš to seka, kad

neutraliame tirpale $[H^+] = 10^{-7} = [OH^-]$,

rūgščiame „ $[H^+] > 10^{-7} > [OH^-]$,

šarminiame „ $[H^+] < 10^{-7} < [OH^-]$.

Kadangi vandenilio ir hidroksilo jonų sandauga bet kurioje temperatūroje yra pastovus dydis, vien vandenilio jonų koncentracija nusako tirpalo rūgštumą ir šarmingumą (reakciją). Vietoj vandenilio jonų koncentracijos patogiau naudoti vandenilinį rodiklį, arba vandenilio jonų koncentracijos neigiamą logaritmą, žymimą pH:

$$pH = -\lg[H^+].$$

Vandeniliniu rodikliu tirpalo reakcija nusakoma taip:

neutraliame tirpale $pH = 7$,

rūgščiame „ $pH < 7$,

šarminiame „ $pH > 7$.

14 lentelė

Indikatorių spalvos ir pH

Pavadinimas	Spalvos kitimo intervalas	Indikatoriaus tirpalas
Fenolftaleinas	Bespalvis 8,2—10 pH raudonas	0,1% alkoholinis
Lakmusas	Raudonas 5,0—8,0 pH mėlynas	0,5% vandeninis
Metiloranžas	„ 3,1—4,4 pH geltonas	0,1% „
Metilo raudonasis	„ 4,4—6,2 pH „	0,1% „
Timolo mėlynasis	„ 1,2—2,8 pH „	0,04% alkoholinis

Indikatoriai vartojami tirpalo reakcijai surasti. Tai yra silpnos organinės rūgštys arba šarmai, keičią spalvą priklausomai nuo tirpalo pH. Visi indikatoriai dėl jų skilimo į jonus ar dėl vidinio molekulių persigrupavimo, glaudžiai susijusio su terpės rūgštumu, pakeičia spalvą ne staiga, bet tam tikrame pH kitimo intervale. Iš 14 lentelės matyti, kad indikatoriai parodo ne rūgščią ir ne šarminę reakciją, bet tik apytikrį terpės pH.

Hidrolize vadinama vandenyje ištirpusios druskos jonų reakcija su vandenilio ir hidroksilo jonais. Dėl hidrolizės gali sumažėti hidroksilo ar vandenilio jonų koncentracija ir pakisti tirpalo reakcija, taip pat gali susidaryti mažai tirpus elektrolitas, kuris išsiskiria kaip nuosėdos. Dėl viso šito hidrolizė yra kokybinei analizei svarbus reiškinys.

Stiprių šarmų ir silpnų rūgščių druskų, pvz. KCN, tirpale vyksta tokios reakcijos:

$$KCN \rightleftarrows K^+ + CN^-, \quad H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-,$$
$$K^+ + CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + K^+ + OH^-.$$

Dėl jų padidėja hidroksilo jonų koncentracija. Vadinasi, stiprių šarmų ir silpnų rūgščių druskoms hidrolizuojantis, tirpalo reakcija tampa šarminė.

Stiprių rūgščių ir silpnų šarmų druskoms, pvz. NH_4Cl, hidrolizuojantis, tirpalo reakcija tampa rūgšti:

$$NH_4Cl \rightleftarrows NH_4^+ + Cl^-,$$
$$NH_4^+ + Cl^- + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + H^+ + Cl^-.$$

Silpnų šarmų ir silpnų rūgščių druskoms, pvz. CH_3COONH_4, hidrolizuojantis, tirpalo reakcija praktiškai nepakinta, nes nepadidėja nei vandenilio, nei hidroksilo jonų koncentracija:

$$CH_3COONH_4 \rightleftarrows CH_3COO^- + NH_4^+, \quad H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-,$$
$$NH_4^+ + CH_3COO^- + H_2O \rightleftarrows NH_4OH + CH_3COOH.$$

Stiprių šarmų ir stiprių rūgščių druskos, pvz. NaCl, nesihidrolizuoja, nes jų jonai nesijungia su H^+ ir OH^- jonais ir tirpalo reakcija lieka neutrali:

$$NaCl \rightleftarrows Na^+ + Cl^-, \quad H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-.$$

Daugiavandenilių rūgščių druskos, pvz. Na_2CO_3, hidrolizuojasi pakopomis:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + Na^+ + OH^-,$$
$$NaHCO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + Na^+ + OH^-.$$

Pirmoji hidrolizės pakopa visada vyksta žymiai stipriau, negu sekančios.

Hidrolizuotosios druskos dalies koncentracijos santykis su visos druskos koncentracija vadinamas **hidrolizės laipsniu**. Jisai priklauso nuo druskos jonų prigimties ir nuo terpės reakcijos. Aplamai, jis yra juo didesnis, juo mažiau disocijuoja silpnas elektrolitas, susidaręs iš druskos ir vandens jonų.

15 lentelė

Hidrolizės laipsnis ir pH 0,1 M druskų tirpaluose

Druska	Hidrolizės laipsnis	Tirpalo pH	Druska	Hidrolizės laipsnis	Tirpalo pH
NH_4Cl	0,007	5,2	Na_2CO_3	4,0	11,6
CH_3COONa	0,007	8,8	$NaHCO_3$	0,05	8,3
KCN	1,2	11,1	Na_2S	99,0	13,0
Na_2SO_3	0,13	10,2	NaHS	0,1	11,0
$NaHSO_3$	0,0002	4,5	CH_3COONH_4	0,5	7,0
Na_3PO_4	34	12,5	NaClO	0,18	10,3
Na_2HPO_4	0,13	9,8	$(NH_4)_2S$	99,0	9,3
NaH_2PO_4	0,0004	4,7	NH_4HS	7,0	8,2

Hidrolizės reakcijos yra grįžtamosios ir baigiasi pusiausvyra. Pusiausvyros atveju tik nedidelė druskos dalis būna hidrolizuota. Tačiau tais atvejais, kai hidrolizės produktai išlekia iš tirpalo arba, būdami netirpūs, nusėda, hidrolizė vyksta negrįžtamai. Dėl tos priežasties vanduo visai suardo aliuminio sulfidą ir paverčia jį netirpiu aliuminio hidroksidu ir sieros vandeniliu:

$$Al_2S_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2S.$$

Toji aplinkybė neleidžia turėti drėgno aliuminio sulfido.

Amfoterizmas. Daugelio metalų hidroksidai yra šarmai. Kai kurių metalų aukštesnio valentingumo hidroksidai yra rūgštys,

pvz. H_2CrO_4. Esama ir tokių hidroksidų, kurie elgiasi ir kaip šarmai, ir kaip rūgštys, atseit, tirpsta rūgštyse ir šarmuose:

$$Zn(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + 2H_2O,$$
$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow ZnO_2^{2-} + 2H_2O.$$

Taigi, cinko hidroksidas disocijuoja ir kaip šarmas, ir kaip rūgštis:

$$2H^+ + ZnO_2^{2-} \rightleftarrows Zn(OH)_2 \rightleftarrows Zn^{2+} + 2OH^-.$$

Taip vaizduojantis cinko hidroksido disociaciją, suprantamas jo reagavimas su šarmais ir rūgštimis, nes, dedant OH^-, bus sujungti H^+, pusiausvyra stumsis kairėn ir gaminsis cinkato jonai, o dedant H^+, bus sujungti OH^-, pusiausvyra stumsis dešinėn ir gaminsis cinko jonai. Vadinasi, rūgščiame tirpale bus cinko, o šarminiame — cinkato jonų, ir galios lygtis:

$$ZnO_2^{2-} + 4H^+ \rightleftarrows Zn^{2+} + 2H_2O.$$

Visuose cinko druskų tirpaluose esti ir cinko, ir cinkato jonų. Tų jonų koncentraciją tirpale nulemia vandenilio jonų koncentracija. Taikydami masių veikimo dėsnį, gauname:

$$\frac{[Zn^{2+}] \cdot [H_2O]^2}{[ZnO_2^{2-}] \cdot [H^+]^4} = K_1.$$

Kadangi vandens koncentracija pastovi, tai, sujungę ją su konstanta, gauname:

$$\frac{K_1}{[H_2O]^2} = K, \text{ todėl } \frac{[Zn^{2+}]}{[ZnO_2^{2-}]} = K \cdot [H^+]^4.$$

Iš šios lygties matyti, kad, didinant vandenilio jonų koncentraciją, t. y. rūgštinant tirpalą, smarkiai didės cinko ir mažės cinkato jonų koncentracija, o šarminant tirpalą, viskas vyks priešingai.

Tai, kas pasakyta apie cinko hidroksidą, tinka ir visiems kitiems amfoteriams hidroksidams. Amfoterizmą galima aiškinti ir hidrokso junginių susidarymu, pvz.:

$$Zn(OH)_2 + 2OH^- \rightleftarrows [Zn(OH)_4]^{2-},$$
$$Al(OH)_3 + OH^- \rightleftarrows [Al(OH)_4]^-.$$

Buferiai. Gryno vandens pH yra 7. Į litrą vandens įpylus 0,01 M HCl, vandenilio jonų koncentracija tampa 10^{-2}, t. y. pH sumažėja nuo 7 iki 2. Į vandens litrą įdėjus 0,01 M NaOH, hidroksilo jonų koncentracija tampa 10^{-2}, o vandenilio jonų —

10^{-12} ir pH lygus 12. Vadinasi, čia nuo mažo rūgšties ar šarmo kiekio smarkiai pakinta tirpalo pH. Visai kitoks vaizdas būtų, paėmus ne gryną vandenį, bet acto rūgšties ir natrio acetato tirpalų mišinį. Esant litre po vieną molį CH_3COOH ir CH_3COONa, tirpalo pH yra 4,73. Į tokį tirpalą pridėjus 0,01 M HCl, tirpalo pH sumažės tik iki 4,64, nes beveik visi pridėtieji vandenilio jonai bus sujungti acetato jonų į mažai disocijuotą acto rūgštį:

$$H^+ + CH_3COO^- \rightarrow CH_3COOH.$$

Į minėtą mišinį pridėjus 0,01 M NaOH, hidroksilo jonus sujungs acto rūgšties vandenilio jonai į vandens molekules ir tirpalo pH pakils tik iki 4,82.

Jei kalbamas mišinys būtų praskiedžiamas 100 kartų, tai tiek pat kartų sumažėtų acto rūgšties koncentracija, bet tirpalo pH vos tepakistų. Mat, beveik tiek pat kartų padidėtų acto rūgšties disociacijos laipsnis nuo praskiedimo ir nuo acetato jonų koncentracijos sumažėjimo, nes acetato jonai trukdo disocijuoti acto rūgščiai.

Iš pasakyto aišku, kad silpnos rūgšties ir jos druskos tirpale stiprios rūgštys ir stiprūs šarmai mažai tepakeičia tirpalo pH. Dėl to tokie tirpalai ir vadinami b u f e r i n i a i s. Buferinėmis savybėmis pasižymi ir silpnų šarmų bei jų druskų, pvz. NH_4OH ir NH_4Cl, ištirpę mišiniai.

Įvairūs buferiniai mišiniai plačiai pritaikomi, atskiriant vienų metalų jonus nuo kitų. Skruzdžių rūgšties ir natrio formiato atitinkamo mišinio pH yra apie 2. Tokioje terpėje sieros vandenilis nusodina Zn^{2+} sulfido pavidalu, bet nenusodina kobalto ir nikelio jonų. Todėl formiatinis buferis naudojamas atskirti sieros vandeniliu cinką nuo kobalto ir nikelio. Pridėjus formiatinio buferio į cinko ir nikelio druskų tirpalą, terpės rūgštumas esti apie 2 pH. Į tokį tirpalą leidžiant sieros vandenilį, susidaro ir nusėda ZnS ir atsipalaiduoja vandenilio jonų:

$$Zn^{2+} + H_2S \rightarrow ZnS + 2H^+.$$

Tačiau tirpalo rūgštumas labai mažai tepakinta, nes formiato jonai sujungia vandenilio jonus:

$$HCOO^- + H^+ \rightarrow HCOOH.$$

Tokiomis sąlygomis nusėda visas cinkas, bet nenusėda nikelis (žr. 54 psk.).

Kokybinėje analizėje dažnai susiduriama su turinčiais nuosėdų tirpalais, ypač nusodinimo reakcijose. Jei sidabro chloridas apipilamas vandeniu, tai polinės vandens molekulės atplėšinėja Ag^+ ir Cl^- iš AgCl kristalų ir susidaro sidabro chlorido tirpalas. Antra vertus, hidratuoti sidabro ir chloro jonai susiduria su kietais AgCl kristalais ir vėl nusėda. Pagaliau susidaro judri pusiausvyra tarp tirpimo ir nusėdimo reiškinių. Tokiu būdu atsiranda prisotintas AgCl tirpalas pusiausvyroje su AgCl kristalais.

Sidabro ir chloro jonų tirpimo greitis (v_1) yra proporcingas Ag^+ ir Cl^- kiekiams kietų AgCl kristalų ploto vienete ir pastovus pastovioje temperatūroje:

$$v_1 = k_1.$$

Sidabro chlorido nusėdimo greitis (v_2) priklauso nuo Ag^+ ir Cl^- susidūrimų skaičiaus per laiko vienetą su AgCl kristalų ploto vienetu. Jei tarpusavio jėgos netrukdytų jonams judėti, v_2 būtų proporcingas Ag^+ ir Cl^- koncentracijoms tirpale. Atsižvelgiant į tarpjonines jėgas, sidabro ir chloro jonų koncentracijos keistinos aktyvumais (žr. 16 psk.), tuomet

$$v_2 = k_2 \cdot a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-}.$$

k_2 yra proporcingumo koeficientas, kuris pastovioje temperatūroje pastovus.

Pusiausvyros atveju $v_2 = v_1$ ir

$$k_2 \cdot a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = k_1, \quad a_{Ag^+} \cdot a_{Cl^-} = \frac{k_1}{k_2} = L_{AgCl}.$$

Mažai tirpaus (praktiškai netirpaus) elektrolito jonų aktyvumo sandauga prisotintame tirpale ir pastovioje temperatūroje yra pastovus dydis. Tasai dydis vadinamas t i r p u m o s a n d a u g a ir žymimas raide L. Šalia tirpumo sandaugos dažnai naudojamasi t i r p u m u, t. y. tirpinio gramų ar molių kiekiu tirpalo litre (žr. 16 lent.).

Druskinis efektas. Patyrimas moko, kad pašaliniai, neturintieji bendro jono, elektrolitai didina mažai tirpių elektrolitų tirpumą. Pavyzdžiui, $PbSO_4$ nuosėdų tirpumas didėja nuo $NaNO_3$ ar kurios kitos tirpios druskos. Toksai elektrolito tirpumo padidėjimas ir vadinamas d r u s k i n i u e f e k t u.

Svarbesniųjų nuosėdų tirpumas (20°)

Nuosėdos	Ištirpsta vandens filtre		Tirpumo sandauga
	gramų	molių	
AgBr	$1{,}7 \cdot 10^{-4}$	$8{,}8 \cdot 10^{-7}$	$[Ag^+] \cdot [Br^-] = 7{,}7 \cdot 10^{-13}$
AgCl	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	$[Ag^+] \cdot [Cl^-] = 1{,}5 \cdot 10^{-10}$
AgCNS	$1{,}8 \cdot 10^{-4}$	$1{,}1 \cdot 10^{-6}$	$[Ag^+] \cdot [CNS^-] = 1{,}2 \cdot 10^{-12}$
Ag_2CrO_4	$4{,}3 \cdot 10^{-2}$	$1{,}3 \cdot 10^{-4}$	$[Ag^+]^2 \cdot [CrO_4^{2-}] = 9{,}0 \cdot 10^{-12}$
AgJ	$3{,}0 \cdot 10^{-6}$	$1{,}3 \cdot 10^{-8}$	$[Ag^+] \cdot [J^-] = 1{,}7 \cdot 10^{-16}$
Ag_3PO_4	$6{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}6 \cdot 10^{-5}$	$[Ag^+]^3 \cdot [PO_4^{3-}] = 1{,}8 \cdot 10^{-18}$
Ag_2S	$7{,}3 \cdot 10^{-15}$	$3{,}4 \cdot 10^{-17}$	$[Ag^+]^2 \cdot [S^{2-}] = 1{,}6 \cdot 10^{-49}$
$BaCO_3$	$1{,}76 \cdot 10^{-2}$	$8{,}9 \cdot 10^{-5}$	$[Ba^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 8{,}0 \cdot 10^{-9}$
$BaCrO_4$	$3{,}9 \cdot 10^{-3}$	$1{,}5 \cdot 10^{-5}$	$[Ba^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}] = 2{,}4 \cdot 10^{-10}$
$BaSO_4$	$2{,}5 \cdot 10^{-3}$	$1{,}1 \cdot 10^{-5}$	$[Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 1{,}1 \cdot 10^{-10}$
$CaCO_3$	$6{,}9 \cdot 10^{-3}$	$6{,}9 \cdot 10^{-5}$	$[Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 4{,}8 \cdot 10^{-9}$
CaC_2O_4	$6{,}5 \cdot 10^{-3}$	$5{,}1 \cdot 10^{-5}$	$[Ca^{2+}] \cdot [C_2O_4^{2-}] = 2{,}5 \cdot 10^{-9}$
$CaSO_4$	2,0	$7{,}8 \cdot 10^{-3}$	$[Ca^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$
CdS	$8{,}6 \cdot 10^{-13}$	$6{,}0 \cdot 10^{-15}$	$[Cd^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 3{,}6 \cdot 10^{-29}$
CoS	$1{,}6 \cdot 10^{-12}$	$1{,}7 \cdot 10^{-13}$	$[Co^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 3 \cdot 10^{-26}$
Cu_2Cl_2	$1{,}2 \cdot 10^{-1}$	$6{,}0 \cdot 10^{-4}$	$[Cu^+] \cdot [Cl^-] = 1{,}4 \cdot 10^{-6}$
Cu_2J_2	$3{,}0 \cdot 10^{-4}$	$8{,}0 \cdot 10^{-7}$	$[Cu^+] \cdot [J^-] = 2{,}6 \cdot 10^{-12}$
CuS	$8{,}8 \cdot 10^{-21}$	$9{,}2 \cdot 10^{-28}$	$[Cu^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 8{,}5 \cdot 10^{-45}$
$Fe(OH)_3$	$9{,}0 \cdot 10^{-8}$	$1{,}9 \cdot 10^{-9}$	$[Fe^{3+}] \cdot [OH^-]^3 = 3{,}8 \cdot 10^{-38}$
FeS	$5{,}4 \cdot 10^{-8}$	$6{,}1 \cdot 10^{-10}$	$[Fe^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 3{,}7 \cdot 10^{-19}$
Hg_2Cl_2	$3{,}8 \cdot 10^{-4}$	$8{,}0 \cdot 10^{-7}$	$[Hg_2^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 2{,}0 \cdot 10^{-18}$
Hg_2J_2	$2{,}0 \cdot 10^{-7}$	$3{,}1 \cdot 10^{-10}$	$[Hg_2^{2+}] \cdot [J^-]^2 = 1{,}2 \cdot 10^{-28}$
HgS	$1{,}5 \cdot 10^{-24}$	$6{,}3 \cdot 10^{-27}$	$[Hg^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 4 \cdot 10^{-53}$
$KClO_4$	13,8	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	$[K^+] \cdot [ClO_4^-] = 1{,}0 \cdot 10^{-2}$
$KHC_4H_4O_6$	3,2	$1{,}7 \cdot 10^{-2}$	$[K^+] \cdot [HC_4H_4O_6^-] = 4{,}0 \cdot 10^{-4}$
$K_2[PtCl_6]$	11	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$	$[K^+]^2 \cdot [PtCl_6^{2-}] = 5{,}0 \cdot 10^{-5}$
$K_2[SiF_6]$	22	$1{,}10^{-2}$	$[K^+]^2 \cdot [SiF_6^{2-}] = 5 \cdot 10^{-6}$
$MgNH_4PO_4$	$8{,}6 \cdot 10^{-3}$	$6{,}3 \cdot 10^{-5}$	$[Mg^{2+}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{3-}] = 2{,}5 \cdot 10^{-13}$
MnS	$3{,}2 \cdot 10^{-6}$	$3{,}7 \cdot 10^{-8}$	$[Mn^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 1{,}4 \cdot 10^{-15}$
NiS	$1{,}1 \cdot 10^{-10}$	$1{,}2 \cdot 10^{-12}$	$[Ni^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 1{,}4 \cdot 10^{-24}$
$PbCl_2$	11,0	$3{,}9 \cdot 10^{-2}$	$[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 = 2{,}4 \cdot 10^{-4}$
$PbCrO_4$	$4{,}3 \cdot 10^{-5}$	$1{,}3 \cdot 10^{-7}$	$[Pb^{2+}] \cdot [CrO_4^{2-}] = 1{,}8 \cdot 10^{-14}$
PbJ_2	$6{,}8 \cdot 10^{-1}$	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	$[Pb^{2+}] \cdot [J^-]^2 = 1{,}4 \cdot 10^{-8}$
PbS	$4{,}9 \cdot 10^{-12}$	$3{,}3 \cdot 10^{-15}$	$[Pb^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 1{,}1 \cdot 10^{-29}$
$PbSO_4$	$4{,}5 \cdot 10^{-2}$	$1{,}5 \cdot 10^{-4}$	$[Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 2{,}2 \cdot 10^{-8}$
$SrCO_3$	$5{,}9 \cdot 10^{-3}$	$4{,}0 \cdot 10^{-5}$	$[Sr^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] = 1{,}6 \cdot 10^{-9}$
$SrSO_4$	$9{,}7 \cdot 10^{-2}$	$5{,}3 \cdot 10^{-4}$	$[Sr^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] = 2{,}8 \cdot 10^{-7}$
$Zn(OH)_2$	$1{,}4 \cdot 10^{-4}$	$1{,}4 \cdot 10^{-6}$	$[Zn^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 1{,}0 \cdot 10^{-17}$
ZnS	$3{,}3 \cdot 10^{-10}$	$3{,}5 \cdot 10^{-12}$	$[Zn^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 1{,}2 \cdot 10^{-23}$

Švino sulfato nuosėdoms tirpumo sandauga apskaičiuojama šia lygtimi:

$$[Pb^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}] \cdot f_{Pb^{2+}} \cdot f_{SO_4^{2-}} = L_{PbSO_4}.$$

L čia yra pastovi. Pridėjus pašalinių druskų, padidėja tirpalo joninė jėga (žr. 16 psk.) ir dėl to sumažėja aktyvumo koeficientai (f). Tokiu atveju L gali išlikti pastovi, tik padidėjus švino ir sulfato jonų koncentracijoms tirpale, t. y. padidėjus tirpumui.

Fizikinė druskinio efekto prasmė yra ta, kad įdėti pašaliniai jonai padidina elektrolito tirpumą.

Jonų aktyvumo koeficientų reikšmė turi sumažėti ir tuomet, kai įdedame į tirpalą elektrolitų, turinčių bendrų jonų su nuosėdomis. Taigi ir čia pasireikš druskinis efektas. Tačiau jo vaidmuo čia yra mažesnis už bendrojo jono vaidmenį. Dėl tos priežasties į bendrą joną turinčio elektrolito druskinį efektą paprastai nekreipiama dėmesio.

19. NUOSĖDOS

Mažai tirpių elektrolitų nuosėdoms susidaryti bei joms ištirpti lemiamą vaidmenį vaidina tirpumo sandauga. Sumaišius švino nitrato ir natrio chlorido tirpalus, susitiks švino ir chloro jonai ir susidarys netirpus švino chloridas. Tačiau švino chlorido nuosėdos nusės tik tuo atveju, kai

$$[Pb^{2+}] \cdot [Cl^-]^2 > L_{PbCl_2}, \text{ kuri lygi } 2{,}4 \cdot 10^{-4}.$$

Todėl, sumaišius lygius 0,1 M švino nitrato ir natrio chlorido tirpalų tūrius, nuosėdų nepasidaro. Nuosėdų daug išsiskiria, jei vietoj 0,1 M natrio chlorido imamas toks pat tūris 1 M NaCl. Vadinasi, nusodintojo koncentracija turi didelę reikšmę.

Suprantama, kad kiekvienas jonas gali pilnai nusėsti, tik pridėjus reakcijos lygties reikalaujamą nusodintojo kiekį. Kai nusodinamo elektrolito tirpumo sandauga nemaža, ekvivalentinis nusodintojo kiekis nepilnai jį nusodina. Pilniau elektrolitas nusėda, kai yra nusodintojo perteklius, dėl kurio joninė sandauga darosi didesnė už tirpumo sandaugą. Tačiau per didelis nusodintojo perteklius dažnai gali ne sumažinti, bet padidinti nuosėdų tirpumą. Nusodinant šviną sieros rūgšties dideliu pertekliumi, gali susidaryti tirpus švino hidrosulfatas, o nusodinant

gyvsidabrį kalio jodido dideliu pertekliumi, gali susidaryti tirpus kalio tetrajodo-merkuroatas, pvz.:

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4,\quad PbSO_4 + H_2SO_4 \rightleftarrows Pb(HSO_4)_2;$$
$$Hg^{2+} + 2J^- \rightarrow HgJ_2,\quad HgJ_2 + 2KJ \rightleftarrows K_2[HgJ_4].$$

Tokiu atveju iš pradžių išsiskyrusios švino sulfato ir gyvsidabrio jodido nuosėdos ištirpsta dideliame reagento pertekliuje. Todėl visais atvejais reikia imti nusodintojo ne didesnį perteklių, kaip 50%.

Nusodintojo disociacijos laipsnis taip pat svarbus dalykas. Nusodinant 0,1 M magnio hidroksidą vienodu kiekiu NaOH ir NH_4OH, pirmuoju atveju nusėdimas bus pilnesnis, nes natrio hidroksidas duos hidroksilo jonų apie 100 kartų daugiau, negu amonio hidroksidas, kurio disociacijos laipsnis tėra apie 1%.

Nusodinimui vartojamų silpnų elektrolitų disociacijos laipsnis, o kartu ir nusodinančiojo jono koncentracija gali būti smarkiai sumažinta, pridėjus bendro jono. Amonio hidroksido disociacijos laipsnis dėl amonio druskų tiek sumažėja, kad nebeužtenka hidroksilo jonų, kurie padėtų joninei sandaugai prašokti tirpumo sandaugą šioje lygtyje:

$$[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = L.$$

Todėl amonio hidroksidas nenusodina magnio jonų amonio druskų tirpaluose, bet nusodina Fe^{3+} jonus, nes geležies hidroksido tirpumo sandauga yra tokia maža, jog, ir sumažėjus amonio hidroksido disociacijos laipsniui, pakanka $[OH^-]$, kad nusėstų geležies (3) hidroksidas.

Dėl suminėtų priežasčių kalio, kalcio ir cinko jonus (hidrotartrato, oksalato ir sulfido pavidalu) geriau nusodina $NaHC_4H_4O_6$, $(NH_4)_2C_2O_4$ bei $(NH_4)_2S$, negu vyno ir oksalo rūgštys bei sieros vandenilis. Mat, druskos yra stiprūs elektrolitai ir duoda žymiai daugiau nusodinančių jonų, negu silpnos rūgštys. Be to, sodinant rūgštimis, atsipalaiduoja vandenilio jonai:

$$Ca^{2+} + H_2C_2O_4 \rightarrow 2H^+ + CaC_2O_4,$$

kurie sumažina silpnos rūgšties disociacijos laipsnį ir tuo pačiu nusodinimo galimybes.

Nusodinančio reagento hidrolizė taip pat turi įtakos nusodinimo pilnumui. Kalcio, stroncio ir bario jonai nusodinami

amonio karbonatu, kuris yra suskilęs į jonus. Tačiau karbonato jonų koncentracija tirpale smarkiai sumažėja dėl vykstančios hidrolizės:

$$2NH_4^+ + CO_3^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + 2NH_4OH + H^+.$$

Hidrokarbonatas nenusodina kalcio, stroncio ir bario jonų, todėl, nusodinant amonio karbonatu, jų dalis lieka tirpale. Kalbamieji jonai pilniau nusėda, pridėjus dar ir amonio hidroksido, kuris, kaip vienas iš amonio karbonato hidrolizės produktų, stabdo tos druskos hidrolizę ir tuo pačiu padidina karbonato jonų koncentraciją tirpale.

Labai dažnai kokybinėje analizėje vartojamas reagentas, ypač grupinis, gali nusodinti ne vieną, bet kelis tirpale esančius jonus. Tokiu atveju pirma nusėda mažiau tirpus elektrolitas. Į chromato ir chlorido vienodos gramjoninės koncentracijos tirpalų mišinį lašinant sidabro nitrato tirpalą, pirma nusės sidabro chloridas ir tik po to chromatas, nes AgCl yra mažiau tirpus negu Ag_2CrO_4. Tos pačios priežastys verčia vienas nuosėdas virsti kitomis, dar mažiau tirpiomis nuosėdomis. Pavyzdžiui, sidabro chromato nuosėdos, apipiltos natrio ar kalio chlorido tirpalu, virsta sidabro chloridu:

$$Ag_2CrO_4 \rightleftarrows 2Ag^+ + CrO_4^{2-},$$
$$NaCl \rightarrow Cl^- + Na^+,$$
$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl.$$

Visai tokiu pat būdu natrio karbonato tirpalu veikiamos $SrSO_4$ nuosėdos virsta $SrCO_3$.

Galimas ir atvirkščias atvejis, t. y. ne taip tirpių nuosėdų ($BaSO_4$) virtimas tirpesnėmis ($BaCO_3$), jei tik karbonato jonų koncentracija tirpale bus pakankamai didelė. Bario karbonato nuosėdos išsiskiria, kai

$$[Ba^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] > L_{BaCO_3}, \text{ arba } [Ba^{2+}] > \frac{L_{BaCO_3}}{[CO_3^{2-}]}.$$

Bario jonų koncentracija šiuo atveju priklauso nuo bario sulfato tirpumo ir ji lygi:

$$[Ba^{2+}] = \frac{L_{BaSO_4}}{[SC_4^{2-}]}.$$

Iš šios lygties ir iš anksčiau parašytos nelygybės seka, kad bario sulfatas virs bario karbonatu, kai

$$\frac{L_{BaSO_4}}{[SO_4^{2-}]} > \frac{L_{BaCO_3}}{[CO_3^{2-}]}, \text{ arba } \frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} > \frac{L_{BaCO_3}}{L_{BaSO_4}}.$$

Į pastarąją nelygybę įrašę (iš 16 lent.) bario karbonato ir sulfato tirpumo sandaugų reikšmes, gausime:

$$\frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} > \frac{8 \cdot 10^{-9}}{1{,}1 \cdot 10^{-10}}, \text{ arba } \frac{[CO_3^{2-}]}{[SO_4^{2-}]} > 73.$$

Vadinasi, bario sulfatas virs bario karbonatu, kai tirpale karbonato jonų koncentracija yra per 73 kartus didesnė už sulfato koncentraciją. Reakcijoje

$$BaSO_4 + CO_3^{2-} \rightleftarrows BaCO_3 + SO_4^{2-}$$

nusistoja pusiausvyra, kai tik sulfato jonų koncentracija padidėja. Norint praktiškai visą bario sulfatą paversti karbonatu, reikia nuosėdas pakartotinai virinti, vis pakeičiant sodos tirpalą (žr. 148 psk.).

Toks vienų nuosėdų pavertimas kitomis galimas, kai tų nuosėdų tirpumas nėra per daug skirtingas. AgJ nuosėdos, virinamos KCl tirpale, nevirsta AgCl, nes pastarųjų tirpumo sandauga yra apie 1 000 000 kartų didesnė už AgJ tirpumo sandaugą.

Tirpumo sandauga turi didelę reikšmę ne tik nuosėdoms išsiskirti ar virsti kitomis, bet taip pat ir joms ištirpti. Jei tirpale yra $Mg(OH)_2$ nuosėdų, jis bus prisotintas magnio hidroksido atžvilgiu, pvz:

$$[Mg^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = L_{Mg(OH)_2} = 5 \cdot 10^{-12}.$$

Jei į tokį tirpalą įpilama truputis rūgšties, vandenilio jonai sujungia hidroksilo jonus į nedisocijuotas vandens molekules ir magnio hidroksido joninė sandauga tampa mažesnė, negu jo tirpumo sandauga. Pusiausvyrai atstatyti turės tol tirpti magnio hidroksido nuosėdos, kol joninė sandauga prilygs tirpumo sandaugai. Pridėjus daugiau rūgšties, dalis nuosėdų vėl ištirpsta. Tokiu būdu galima ištirpinti visą magnio hidroksidą. Vadinasi, norint ištirpinti mažai tirpaus elektrolito nuosėdas, reikia

sujungti vieną jo atskeliamų jonų į nedisocijuojantį junginį. Todėl rūgštyse tirpsta ir kiti mažai tirpūs hidroksidai:

$$Mn(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O,$$
$$Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 3H_2O.$$

Hidroksilo jonus galima ir amonio jonais sujungti į beveik nedisocijuotą amonio hidroksidą. Dėl tos priežasties mangano ir magnio hidroksidai tirpsta ne tik rūgštyse, bet ir amonio druskų tirpaluose:

$$Mn(OH)_2 + 2NH_4^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2NH_4OH,$$
$$Mg(OH)_2 + 2NH_4^+ \rightarrow Mg^{2+} + 2NH_4OH.$$

Amonio hidroksidas disocijuoja žymiai stipriau, negu vanduo, todėl amonio druskos menkiau už rūgštis sumažina hidroksilo jonų koncentraciją tirpale. Kalbamųjų druskų tirpaluose tirpsta tik kai kurie, palyginti tirpesni hidroksidai, bet netirpsta $Fe(OH)_3$ ir $Al(OH)_3$. Dėl tų pačių priežasčių metalų sulfidai ir kitokios netirpios druskos tirpsta rūgštyse, o netirpios rūgštys — šarmuose:

$$ZnS + H^+ \rightarrow Zn^{2+} + HS^-,$$
$$HS^- + H^+ \rightarrow H_2S,$$
$$CaC_2O_4 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2C_2O_4,$$
$$KHC_4H_4O_6 + H^+ \rightarrow H_2C_4H_4O_6 + K^+,$$
$$H_2WO_4 + 2OH^- \rightarrow WO_4^{2-} + 2H_2O.$$

Tirpale esančius jonus galima sujungti, ne tik sudarant nedisocijuotus, bet taip pat ir kompleksinius junginius. Sidabro chloridas netirpsta nei vandenyje, nei rūgštyse, o lengvai ištirpsta amoniako tirpale. Mat, sidabro jonus ten sujungia amoniakas į nedisocijuojantį diamoniako-argentato kompleksą.

$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-.$$

Gyvsidabrio dijodido nuosėdos tirpsta kalio jodido tirpale:

$$HgJ_2 + 2J^- \rightarrow [HgJ_4]^{2-}.$$

Nereti atvejai, kai neoksiduojančiose rūgštyse netirpios nuosėdos (CoS, CuS, NiS ir kitos) ištirpsta azoto rūgštyje arba ir kituose oksiduojančiuose mišiniuose ($HCl + H_2O_2$):

$$3CuS + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 3S + 2NO + 4H_2O.$$

Esmė ta, kad azoto rūgštis oksiduoja sieros jonus iki laisvos sieros ir sumažina sieros jonų koncentraciją tirpale. Todėl turi padidėti vario jonų koncentracija, atseit, turi tirpti sulfidas.

Kai kurios nuosėdos, reduktorių veikiamos, ištirpsta rūgštyse. Pvz., $MnO(OH)_2$ netirpsta sieros rūgštyje, bet, pridėjus nitritų,— ištirpsta, nes nitritas redukuoja Mn^{4+} ir mažina jo koncentraciją; o tai priverčia tirpti nuosėdas:

$$MnO(OH)_2 + H_2SO_4 + NaNO_2 \rightarrow MnSO_4 + NaNO_3 + 2H_2O.$$

Adsorbcija. Nusėdančios elektrolitų nuosėdos visada adsorbuoja pašalinius jonus ir užsiteršia. Patyrimas rodo, kad nuosėdos visų stipriausiai adsorbuoja iš tirpalo tuos jonus, kurių jose yra. Vadinasi, jei tirpale yra kalio chloridas, nusėsdamas AgCl adsorbuos Cl^-, o kalio jonai pateks į nuosėdas kaip palydovai. Esant tirpale sidabro nitrato, bus adsorbuoti sidabro jonai kartu su jų palydovais nitrato jonais. Adsorbuotų jonų kiekis įvairioms nuosėdoms svyruoja labai plačiose ribose.

Atskirai nusodinant Cr^{3+} ir Zn^{2+} šarmais, gaunamos $Cr(OH)_3$ ir $Zn(OH)_2$ nuosėdos, kurios lengvai tirpsta šarmų pertekliuje. Tačiau, chromo ir cinko druskų tirpalų mišinį veikiant šarmais, gauti hidroksidai šarmuose netirpsta, nes cinko hidroksidas adsorbuoja chromo hidroksidą, o chromo hidroksidas adsorbuoja cinko hidroksidą, ir susidaro šarmuose netirpstančios $Zn(CrO_2)_2$ ir $Cr_2(ZnO_2)_3$ druskos. Dėl tų pačių priežasčių lengvai nusėda Zn ir Mn bei Zn ir Co hidroksidų mišiniai. Reiškinys, kai dėl adsorbcijos susidaro netirpūs junginiai, vadinamas s ą s ė d ž i u .

20. SULFIDŲ NUOSĖDOS

Sieros jonai yra vienas svarbiausių kokybinės analizės grupinių reagentų, kuris vartojamas čia kaip sieros vandenilis ar natrio sulfidas, čia kaip amonio sulfidas ar amonio polisulfidas. Kadangi sieros jonų koncentracija H_2S tirpale labai priklauso nuo pH, tai metalų sulfidų nusodinime galimi keli atvejai, susidarą dėl sulfidų tirpumo sandaugų nevienodumo. Trečiosios ir

ketvirtosios katijonų grupių perskyrimas ir pagrįstas skirtingu sulfidų tirpumu, pvz.:

III grupė	IV grupė
$L_{MnS}=1{,}4\cdot10^{-15}$	$L_{CdS}=3{,}6\cdot10^{-29}$
$L_{ZnS}=1{,}2\cdot10^{-23}$	$L_{CuS}=8{,}5\cdot10^{-45}$.

Todėl, norint nusodinti III grupės sulfidus, tirpale turi būti žymiai didesnė sieros jonų koncentracija, negu nusodinant IV grupės sulfidus (žr. 54 ir 68 psk.).

Jei į Mn, Zn ir Cu druskų tirpalų mišinį, kuriame druskų koncentracija lygi 1 M, pridėtume 1 M amonio sulfido, tai visų metalų jonų ir sieros jonų koncentracijos būtų lygios 10^{-1}. Mat, visas druskas čia galima laikyti visiškai disocijuotomis. Tuomet bet kurio mūsų metalo sulfido joninė sandauga būtų:

$$[M^{2+}]\cdot[S^{2-}]=10^{-1}\cdot10^{-1}=10^{-2}.$$

Ši sandauga yra žymiai didesnė už tų metalų sulfidų tirpumo sandaugą. Todėl amonio sulfidas nusodina visus III ir IV grupių metalų jonus sulfidų pavidalu.

Visai kitaip veiks sieros vandenilis, kuris disocijuoja šitaip:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^- \quad (K_1=5{,}7\cdot10^{-8}), \qquad (1)$$
$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-} \quad (K_2=1{,}2\cdot10^{-15}). \qquad (2)$$

Sieros jonų koncentracija tirpale bus labai maža, todėl praktiškai vandenilio jonų susidarys tik pagal (1) reakciją. Tuomet

$$[H^+]=[HS^-]. \qquad (3)$$

Iš (2) reakcijos gauname:

$$\frac{[H^+]\cdot[S^{2-}]}{[HS^-]}=K_2=1{,}2\cdot10^{-15}. \qquad (4)$$

Iš (3) ir (4) lygčių sužinome, kad sieros jonų koncentracija:

$$[S^{2-}]=1{,}2\cdot10^{-15}\ \text{(apytikriai)}.$$

Kai metalų jonų koncentracijos lygios 10^{-1}, metalo sulfido joninė sandauga bus:

$$[M^{2+}]\cdot[S^{2-}]=10^{-1}\cdot1{,}2\cdot10^{-15}=1{,}2\cdot10^{-16}.$$

Ši sandauga yra mažesnė už MnS tirpumo sandaugą, ir tas junginys, kaip ir kiti III grupės sulfidai, nenusės, bet užtat tos pat grupės ZnS, kaip ir IV grupės sulfidai, nusės. Vadinasi, sieros vandenilis neutraliame tirpale neatskiria III grupės katijonų nuo IV, nes cinkas lieka prie IV grupės.

Norint atskirti III grupę nuo IV, reikia sieros vandenilio tirpale sumažinti S^{2-} jonų koncentraciją tiek, kad sulfidų joninė sandauga nebūtų lygi ZnS sandaugai, bet didesnė už IV grupės sulfidų joninę sandaugą. To pasiekiama, sumažinus H_2S disociaciją, t. y. pridėjus tirpalan bendrų jonų. Tam reikalui tinka vandenilio jonai, kitaip tariant, parūgštintame tirpale reikia sodinti sieros vandeniliu. Sakykime, kad tirpalo litre yra 0,3 M druskos rūgšties. Vandenilio jonų koncentracija bus $3 \cdot 10^{-1}$. Prisotintame sieros vandenilio tirpale H_2S koncentracija lygi 10^{-1} M. Sudauginę žemiau parašytų lygčių disociacijos konstantas ir suprastinę $[HS^-]$, gauname:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [HS^-]}{[H_2S]} = 5{,}7 \cdot 10^{-8},$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [S^{2-}]}{[HS^-]} = 1{,}2 \cdot 10^{-15};$$

$$K_1 \cdot K_2 = \frac{[H^+]^2 \cdot [S^{2-}]}{[H_2S]} = 6{,}8 \cdot 10^{-23}.$$

Įstatę sieros vandenilio ir vandenilio jonų koncentracijų reikšmes, gausime:

$$\frac{(3 \cdot 10^{-1})^2 \cdot [S^{2-}]}{10^{-1}} = 6{,}8 \cdot 10^{-23}; \quad [S^{2-}] = 0{,}76 \cdot 10^{-22}.$$

Tokiu atveju 0,1 M metalų sulfidų joninė sandauga bus:

$$[M^{2+}] \cdot [S^{2-}] = 10^{-1} \cdot 0{,}76 \cdot 10^{-22} = 0{,}76 \cdot 10^{-23}.$$

Ši sandauga yra mažesnė už ZnS tirpumo sandaugą, bet didesnė už IV grupės metalų sulfidų tirpumo sandaugą. Iš to seka, kad 0,3 M druskos rūgšties tirpale negali nusėsti trečios grupės metalų sulfidai, bet turi nusėsti tik IV grupės. Todėl III grupės metalų sulfidai lengvai tirpsta praskiestose rūgštyse, o IV grupės — netirpsta.

Kai kurių organinių grupių, pavyzdžiui OH, COOH, NOH, NH_2, vandenilį išstumia neorganiniai katijonai, sudarydami spalvotus ar netirpius junginius. Be to, didelis susidariusių junginių molekulinis svoris daro juos lengvai pastebimus, o tatai didina reakcijų jautrumą. Toji aplinkybė ir nulemia organinių reagentų vartojimą kokybinėje analizėje.

Antranilo rūgštis, $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot COOH$, sudaro netirpius junginius su Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}, Pd^{2+} ir Zn^{2+}. Metalas išstumia karboksilo grupės vandenilį ir koordinaciniu būdu prijungia azotą, sudarydamas vidinio komplekso druskas, pavyzdžiui $(CO_2 \cdot C_6H_4 \cdot NH_2)_2Zn$.

Chinaldino rūgštis, $C_9H_6N \cdot COOH$, sudaro netirpias vidinių kompleksų druskas su Cd^{2+}, Cu^{2+}, UO_2^{2+} ir Zn^{2+}, pavyzdžiui $(CO_2 \cdot C_{10}H_6 \cdot N)_2Zn$.

Difenilkarbazidas, $(C_6H_5 \cdot NH \cdot NH)_2CO$, sudaro spalvotus reakcijos produktus su Ag^+, CrO_4^{2-}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Hg^{2+}, Mg^{2+}, Pb^{2+} ir Zn^{2+}, pavyzdžiui

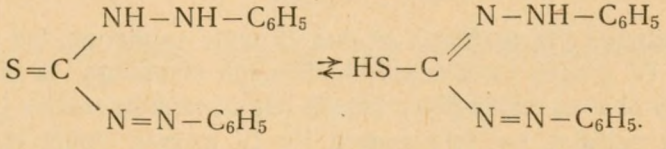
$$[N(C_6H_5) \cdot NH \cdot CO \cdot NH(C_6H_5)NH]_2Mg.$$

Difenilkarbazonas, $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot CO \cdot N : N \cdot C_6H_5$, sudaro spalvotas vidinių kompleksų druskas su Cr^{3+}, Hg^{2+}, Pb^{2+} ir Zn^{2+}, pavyzdžiui $[N(C_6H_5)NH \cdot CO \cdot NH(C_6H_5)NH]_2Hg$.

Dimetilglioksimas, $(CH_3 \cdot C : N \cdot OH)_2$, išskiria spalvotus junginius su Ni^{2+}, Pd^{2+} ir Cu^{2+}, pavyzdžiui

$$(CH_3 \cdot C : N \cdot OH)_2Ni(CH_3 \cdot C : N \cdot O)_2.$$

Ditizonas (difeniltiokarbazonas), $C_6H_5NH \cdot NH \cdot CS \cdot N : N \cdot C_6H_5$, žinomas ketoninės ir enolinės formų:



Jisai su įvairiais metalų jonais, priklausomai nuo terpės pH, sudaro spalvotas vidinių kompleksų druskas, netirpias vandenyje, bet tirpias CCl_4 ir $CHCl_3$.

Etileno diaminas, $H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$, sudaro spalvotus kompleksus su Ag^+, Cd^{2+} ir Cu^{2+}, pavyzdžiui

$$[(H_2N \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2)_2Cu]^{2+}.$$

Kupferonas, $C_6H_5 \cdot N(NO)ONH_4$, nusodina Fe^{3+}, Cu^{2+}, Sn^{4+} ir Ti^{4+} įvairaus rūgštumo tirpaluose, pavyzdžiui,

$$[C_6H_5 \cdot N(NO)O]_2Cu.$$

alfa Nitrozo-beta naftolis, $C_{10}H_6(NO) \cdot OH$, išskiria iš tirpalo Co^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{2+} ir Pd^{2+}, pavyzdžiui $[C_{10}H_6(NO)O]_3Co$.

Oksalo rūgštis sudaro su Al^{3+} ir Cr^{3+} vidinius kompleksus, pavyzdžiui $[(O \cdot CO \cdot CO \cdot O)_3Al]^{3-}$.

Oksinas (ortooksichinolinas), $C_9H_6N \cdot OH$, pakeičia hidroksilo vandenilį vienu metalo ekvivalentu ir kartu metalas koordinaciniu būdu susijungia su azotu.

Rubeano rūgštis duoda spalvotas nuosėdas su Co^{2+}, Cu^{2+} ir Ni^{2+} jonais, pavyzdžiui $[HN : C_2 : S_2]Co$.

Salicilo rūgštis, $C_6H_4(OH) \cdot COOH$, sudaro su Al^{3+}, Fe^{3+} ir TiO^{2+} tirpias rūgštis, pavyzdžiui $H_3[(O \cdot C_6H_4 \cdot COO)_3Fe]$.

Tionalidas, $C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SH$, nusodina visus sieros vandenilio grupės metalus, pavyzdžiui

$$(C_{10}H_7 \cdot NH \cdot CO \cdot H_2CS)_2Pb.$$

V. KATIJONŲ REAKCIJOS

Pirmoji analizinė grupė

22. NATRIS

Natris yra baltas, minkštas metalas. Jisai išstumia vandenilį iš vandens ir sudaro stiprius šarmus:

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2.$$

Junginiuose natris esti vienvalentis, bespalvis jonas. Įprastiniai natrio junginiai tirpūs. Netirpūs yra gamtiniai natrio aliumosilikatai, pvz. albitas, $NaAlSi_3O_8$, bei šios druskos: $Na[Sb(OH)_6]$, $NaUO_2(CH_3COO)_3$, $NaMg(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$, $NaZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$ ir $Na_2[SiF_6]$.

Sausosios reakcijos. Natrio junginiai nudažo bespalvę liepsną geltona spalva, kuri ryški jau nuo 0,000 005 mg natrio. Trumpą laiką geltonai nudažo liepsną beveik visi reagentai. Natrio buvimo įrodymu galima laikyti tik ilgiau trunkantį liepsnos nudažymą.

Kalio heksahidrokso-stibianato koncentruotas tirpalas neutraliame ar šarminiame natrio druskų tirpale išskiria baltas, kristalines nuosėdas:

$$Na^+ + K[Sb(OH)_6] \rightarrow Na[Sb(OH)_6] + K^+.$$

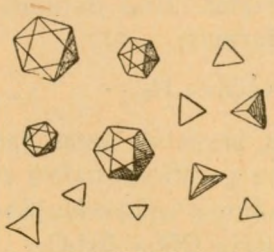
Magnis kenkia šiai reakcijai, o kalis kenkia tik tada, kai jo yra bent 20 kartų daugiau, negu natrio.

Šią reakciją galima atlikti ir mikrokristaloskopiškai. Vartojamasis reagentas dažnai rašomas KH_2SbO_4 ir vadinamas kalio dihidrostibiatu.

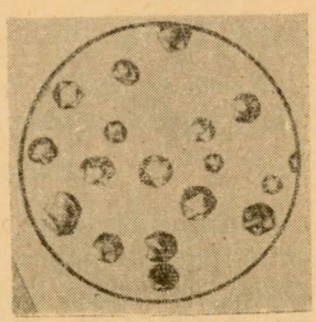
15 pav. $Na[Sb(OH)_6]$ kristalai

Mikrokristaloskopinė reakcija. Tiriamojo tirpalo lašas sausai išgarinamas ant objektinio stiklelio. Greta liekanų lašinamas praskiestos acto rūgšties lašas, į jį įdedama uranilo acetato kruopelytė ir pašildoma, kol ištirps. Kai ataušta, smailia stikline lazdele reagentas pravedamas per tiriamas liekanas. Jei yra natrio, išsiskiria geltoni, pro mikroskopą matomi $NaUO_2(CH_3COO)_3$ sudėties tetraedrai ir oktaedrai.

Reakcija pavyksta net tada, kai kalio yra apie 100, o amonio, rubidžio ir cezio apie 10 kartų daugiau, negu natrio. Litis reakcijai kenkia.



16 pav. $NaUO_2(CH_3COO)_3$ kristalai



17 pav. $NaMg(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$ kristalai

Jei tiriamojoje medžiagoje esti kalio druskų, išsiskirią kristalai būna ilgų adatų pavidalo. Jei tiriamojoje medžiagoje, be natrio, esti magnio, cinko, kobalto, nikelio ar kadmio, išsiskyrę kristalai esti to metalo, natrio ir uranilo acetatas, pvz.: $NaMg(UO_2)_3(CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$.

23. KALIS

Kalis, kaip ir natris, yra baltas, minkštas metalas. Jisai skaido vandenį, sudarydamas stiprius šarmus:

$$2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2.$$

Junginiuose kalis esti vienvalentis, bespalvis jonas. Įprastiniai kalio junginiai yra tirpūs. Netirpūs tėra gamtiniai kalio aliumosilikatai, pvz. ortoklazas, $KAlSi_3O_8$, ir šios druskos: $KHC_4H_4O_6$, $KClO_4$, $K_2Na[Co(NO_2)_6]$, $K_3[Bi(S_2O_3)_3]$, $K_2[PtCl_6]$, $K_2[SiF_6]$, $K_2[TiF_6]$ ir $K_2[ZrF_6]$.

Sausosios reakcijos. Kalio junginiai nudažo bespalvę liepsną violetine spalva. Jei juose yra ličio ar natrio, į liepsnos spalvą reikia žiūrėti pro nestorą indigo tirpalo sluoksnį ar dvigubą kobalto stiklą. Tuomet kalio liepsnos spalva esti raudonai violetinė.

Natrio heksanitro-kobaltiatas neutraliuose ar silpnai acto rūgštimi parūgštintuose kalio druskų tirpaluose sudaro geltonų kristalinių nuosėdų:

$$2K^+ + Na_3[Co(NO_2)_6] \rightarrow K_2Na[Co(NO_2)_6] + 2Na^+.$$

Praskiestuose tirpaluose nuosėdų ne tuojau pasidaro. Reakcija pavyksta, jei yra per 0,3 mg kalio 1 ml tirpalo. Natris, magnis, kalcis, stroncis, baris, cinkas, aliuminis ir geležis kenkia tik koncentruotuose tirpaluose, o amonis sudaro tokias pat nuosėdas, kaip kalis. Amonio druskos turi būti pašalintos, kaitinant sausai išgarinto tirpalo liekanas.

Natrio tritiosulfato-bismutiato reakcija. Ką tik paruoštas reagento tirpalas, jei jame yra alkoholio, išskiria geltonas, kristalines nuosėdas. Reakcijai atlikti į mėgintuvėlį įlašinama 3 lašai 0,5 n $Bi(NO_3)_3$ tirpalo, pridedama 5 ml vandens, 3 lašai 0.5 n $Na_2S_2O_3$ tirpalo ir 5 ml alkoholio. Mišinys sumaišomas, ir mėgintuvėlio sienele atsargiai nuleidžiami 1—2 lašai tiriamojo

tirpalo. Esant kalio, skysčių susidūrimo vietoje atsiranda geltonų nuosėdų:

$$Bi(NO_3)_3 + 3Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_3[Bi(S_2O_3)_3] + 3NaNO_3,$$

$$3K^+ + [Bi(S_2O_3)_3]^{3-} \rightarrow K_3[Bi(S_2O_3)_3].$$

Reakcija labai jautri, bet jai kenkia amonis, baris ir stroncis.

Chloro perrūgšties vandeninis tirpalas išskiria baltas, kristalines nuosėdas:

$$K^+ + HClO_4 \rightarrow KClO_4 + H^+.$$

Amonio ir natrio druskos šiai reakcijai nekenkia. Alkoholis didina reakcijos jautrumą.

Hidro heksafluoro-silikatas neutraliuose tirpaluose sudaro šiek tiek nuosėdų:

$$2K^+ + H_2[SiF_6] \rightarrow K_2[SiF_6] + 2H^+.$$

Amonio druskos čia nekenkia.

Vyno rūgštis neutraliuose tirpaluose išskiria kristalinių nuosėdų, tirpstančių mineralinėse rūgštyse ir šarmuose, bet netirpstančių acto rūgštyje ir alkoholyje:

$$K^+ + H_2C_4H_4O_6 \rightarrow KHC_4H_4O_6 + H^+.$$

Reakcija darosi jautresnė nuo pridėto natrio acetato, nes jis sujungia mineralinę rūgštį, tirpinančią nuosėdas.

Hidro heksachloro-plateatas druskos rūgštimi parūgštintuose tirpaluose išskiria geltonas, kristalines nuosėdas:

$$2KCl + H_2[PtCl_6] \rightarrow K_2[PtCl_6] + 2HCl.$$

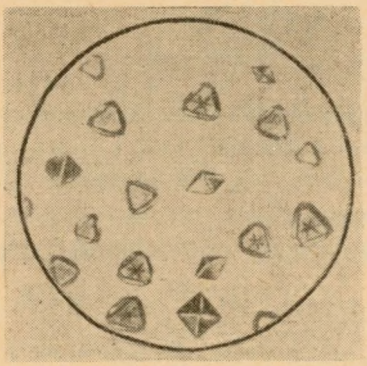
Amonio druskos čia išskiria tokias pat nuosėdas.

Lašų reakcija. Ant filtravimo popieriaus lašinamas tiriamojo neutralaus tirpalo ir dipikrilamino tirpalo lašas. Jei yra kalio, atsiranda raudonai oranžinė dėmė, nepranykstanti nuo 1 lašo 2 n HCl. Amonis, rubidis ir cezis kenkia, o litis ir magnis šiai reakcijai nekenkia.

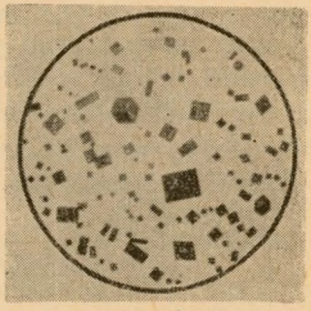
Mikrokristaloskopinė reakcija. Ant objektinio stiklelio sausai išgarinamas tiriamojo tirpalo lašas arba paimamas sausos tiriamosios druskos trupinėlis ir pridedamas natrio-švino-vario

nitrito lašas. Jei yra kalio, netrukus atsiranda pro mikroskopą matomi juodi ar rudi kubai:

$$Na_2[PbCu(NO_2)_6] + 2K^+ \rightarrow K_2[PbCu(NO_2)_6] + 2Na^+.$$



18 pav. $K_2[PtCl_6]$ kristalai



19 pav. $K_2[PbCu(NO_2)_6]$ kristalai

Reakcijos jautrumas 0,15 gamos K^+. Amonis kenkia reakcijai.

24. AMONIS

Kompleksinis, vienvalentis, bespalvis amonio jonas susidaro iš amoniako ir vandenilio jono:

$$NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+.$$

Amoniakas su vandeniu duoda amonio hidroksidą. Tai yra silpnas šarmas, kurio disociacijos laipsnis labai sumažėja nuo pridėtos į tirpalą gerai disocijuojančios amonio druskos. Amonio druskos susidaro, reaguojant amoniakui arba amonio hidroksidui su rūgštimis. Vienos amonio druskos, pvz. chloridas ir bromidas, kaitinamos sublimuojasi ir nusėda šaltesnėse vietose kaip balti milteliai, o kitos — susiskaido:

$$NH_4NO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O, \quad NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O,$$
$$(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow HPO_3 + 2NH_3 + H_2O, \quad NH_4Cl \rightarrow NH_3 + HCl.$$

Šia amonio druskų ypatybe pasinaudojama, norint pašalinti jas iš tiriamosios medžiagos.

Oksidatoriai taip pat suardo ištirpusias amonio druskas. Permanganatas, chloras (silpnai rūgščioje terpėje), bromas (stipriai šarminėje terpėje) veikia šitaip:

$$6NH_4OH + 8KMnO_4 \rightarrow 3NH_4NO_3 + 4K_2MnO_3 + 4H_2MnO_3 + 5H_2O;$$

$$2NH_4Cl + 3Cl_2 \rightarrow N_2 + 8HCl;$$

$$2NH_3 + 3Br_2 + 6NaOH \rightarrow N_2 + 6NaBr + 6H_2O.$$

Tirpale amonio jonai yra taip panašūs į kalio jonus, kad analizinėse reakcijose beveik visada kenkia vieni kitiems. Todėl, esant kaliui, amonis neieškomas tiesiog, bet suardomas šarmais ir surandamas kaip amoniakas.

Stiprūs šarmai suardo amonio druskas, ypač šildant, ir atpalaiduoja amoniaką:

$$NH_4Cl + NaOH \rightarrow NH_3 + NaCl + H_2O.$$

Atsipalaiduojantį amoniaką galima pažinti iš aštraus kvapo, iš dūmų, kuriuos jis sudaro su druskos rūgšties garais, ir iš raudono lakmuso popierėlio pamėlynavimo.

Veikiant cianidus šarmais, taip pat gali rastis amoniako.

Reakcija su lakmuso popierėliu. Truputis tiriamosios medžiagos įberiama arba keli lašai jos tirpalo įlašinama į mėgintuvėlį ir pridedamas gabaliukas natrio ar kalio hidroksido. Paskui mėgintuvėlis pridengiamas vandenyje suvilgytu raudonu lakmuso popierėliu ir atsargiai pašildomas. Jei yra amonio druskų, popierėlis pamėlynuoja nuo susidariusio amonio hidroksido.

Šildoma labai atsargiai, kad tirpalas netykšteltų ir kad šarmų lašeliai nepatektų ant lakmuso popierėlio.

Jei vietoj lakmuso popierėlio imamas filtravimo popierėlis, suvilgytas gyvsidabrio (I) nitrato tirpalu, tai nuo atsipalaiduojančio amoniako jis pajuosta (žr. 58 psk.).

Neslerio reagentas išskiria amonio druskų tirpaluose rausvai rusvas nuosėdas; jei yra labai mažai amonio, tirpalas nusidažo geltonai:

$$NH_3 + 2K_2[HgJ_4] + 3KOH \rightarrow NH_2 \cdot HgO \cdot HgJ + 7KJ + 2H_2O.$$

Kai tiriamajame tirpale esti sunkiųjų metalų druskų, pirma pašarminama, nufiltruojama išsiskyrusios nuosėdos, ir filtrate atliekama Neslerio reakcija.

Rūgštys suardo Neslerio reagentą ir išskiria raudonas HgJ_2 nuosėdas.

Hidro heksachloro-plateatas su amonio druskomis išskiria geltonas nuosėdas:

$$2NH_4^+ + [PtCl_6]^{2-} \rightarrow (NH_4)_2[PtCl_6].$$

Vyno rūgštis, jei tirpale yra natrio acetato, sudaro baltas, kristalines amonio hidrotartrato nuosėdas:

$$NH_4^+ + H_2C_4H_4O_6 + CH_3COO^- \rightarrow NH_4HC_4H_4O_6 + CH_3COOH.$$

Natrio heksanitro-kobaltiatas neutraliuose ir silpnai rūgščiuose amonio druskų tirpaluose išskiria geltonas nuosėdas:

$$2NH_4^+ + Na_3[Co(NO_2)_6] \rightarrow (NH_4)_2Na[Co(NO_2)_6] + 2Na^+.$$

Formaldehidas šarminiuose amonio druskų tirpaluose ir vandeniniuose amoniako tirpaluose paverčia amoniaką urotropinu:

$$4NH_3 + 6CH_2O \rightarrow (CH_2)_6N_4 + 6H_2O.$$

Ši reakcija naudojama pašalinti amonio druskoms iš tirpalo.

25. MAGNIS

Magnis yra lengvas, baltas, tirpstąs rūgštyse metalas:

$$Mg + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + H_2.$$

Tirpaluose magnis esti bespalvis, dvivalentis jonas. Magnio chloridas, bromidas, jodidas, sulfatas, nitratas ir acetatas yra tirpūs. Iš netirpių jo junginių svarbūs yra šie: MgO, $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, $MgNH_4AsO_4$ ir $NaMg(UO_2)_3 \cdot (CH_3COO)_9 \cdot 9H_2O$.

Šarmai ir amoniakas magnio druskų tirpaluose nusodina baltą magnio hidroksidą, tirpstantį rūgštyse ir amonio druskų tirpaluose:

$$Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2,$$
$$Mg(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Mg^{2+} + 2H_2O,$$
$$Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightarrow MgCl_2 + 2NH_4OH.$$

Amoniakas tik iš dalies nusodina magnį, nes reakcijos metu susidariusios amonio druskos tirpina magnio hidroksidą (žr. 19 psk.).

Karbonatai neutraliuose magnio druskų tirpaluose išskiria nepastovios sudėties bazinį karbonatą:

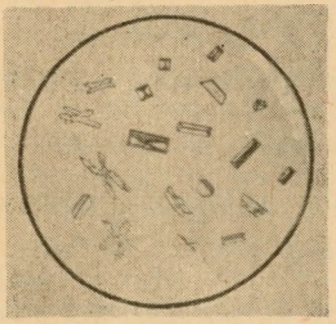
$$5Mg^{2+} + 5CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 + CO_2.$$

Bazinis magnio karbonatas tenusėda tuomet, kai tirpale nėra amonio druskų.

Reakcija su dinatrio hidrofosfatu. Tiriamasis tirpalas parūgštinamas druskos rūgštimi, pridedama dinatrio hidrofosfato, sušildoma iki virimo ir atsargiai dedama amoniako iki šarminės reakcijos fenolftaleino atžvilgiu. Jei tirpale yra magnio, išsiskiria baltos kristalinės nuosėdos:

$$Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + NH_4OH \rightarrow MgNH_4PO_4 + H_2O.$$

Ši reakcija dažnai atliekama mikrokristaloskopiškai. Tam tikslui ant objektinio stiklelio lašinamas silpnai amoniaku pašarmintas, turįs amonio chlorido, tiriamojo tirpalo lašas. Šalia



20 pav. $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ kristalai praskiestame tirpale

21 pav. $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ kristalai koncentruotame tirpale

dedamas 1 n dinatrio hidrofosfato lašas. Lašai atsargiai sumaišomi ir stebimi pro mikroskopą. Reakcija pavyksta jau su 0,012 gamos magnio. Natris, kalis ir amonis nekenkia šiai reakcijai, bet litis ir daugelis kitų metalų sudaro nuosėdas.

Kalio heksaciano-feroatas išskiria baltas, kristalines nuosėdas; jei esti daug amonio druskų, nusėda atitinkama amonio magnio druska:

$$Mg^{2+} + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow K_2Mg[Fe(CN)_6] + 2K^+,$$
$$Mg^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} + 2NH_4^+ \rightarrow (NH_4)_2Mg[Fe(CN)_6].$$

Kalio heksahidrokso-stibianatas sudaro baltas, kristalines nuosėdas:

$$Mg^{2+} + 2K[Sb(OH)_6] \rightarrow Mg[Sb(OH)_6]_2 + 2K^+.$$

Amonio oksalatas nelabai praskiestuose tirpaluose netrukus nusodina baltas, kristalines nuosėdas, tirpstančias mineralinėse rūgštyse ir amonio druskų tirpaluose:

$$Mg^{2+} + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow MgC_2O_4 + 2NH_4^+.$$

Pridėjus alkoholio ar acetono, reakcija esti žymiai jautresnė.

Ortooksichinolinas amoniakiniuose magnio druskų tirpaluose išskiria žalsvai gelsvas nuosėdas, tirpstančias mineralinėse rūgštyse ir acto rūgštyje:

$$Mg^{2+} + 2C_9H_6NOH \rightarrow (C_9H_6NO)_2Mg + 2H^+.$$

Litis reakcijai nekenkia.

Reakcija su chinalizarinu. Į tiriamąjį tirpalą įlašinami keli lašai alkoholinio chinalizarino tirpalo ir įdedama pusė tūrio 2 n NaOH. Jei yra daug magnio, išsiskiria mėlynos nuosėdos, o jei mažai magnio,— tirpalas nusidažo rugiagėlių spalva. Šiai reakcijai kenkia amonio druskos ir aliuminis, kuris darosi nekenksmingas, pridėjus vyno rūgšties.

Titano geltonasis išskiria raudonas nuosėdas arba nudažo tirpalą raudonai. Reakcijai kenkia alavas, aliuminis ir cinkas.

Difenilkarbazidas šarminius magnio druskų tirpalus nudažo violetine spalva.

26. LITIS

Litis skaido vandenį, sudarydamas silpnesnį šarmą, negu kalio ar natrio:

$$2Li + 2H_2O \rightarrow 2LiOH + H_2.$$

Junginiuose litis esti bespalvis, vienvalentis jonas. Dauguma jo junginių tirpsta vandenyje. Iš netirpių junginių paminėtini šie: Li_3PO_4, Li_2CO_3, LiF, $CH_3(CH_2)_{16}COOLi$ (stearatas) ir $LiZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9$.

Ličio junginiai nudažo liepsną raudonai. Jo chloridas tirpsta kai kuriuose organiniuose tirpikliuose, pvz.: amilo alkoholyje, acetone ir alkoholio-eterio mišinyje.

Karbonatai nelabai praskiestuose ličio druskų tirpaluose išskiria jo karbonatą, tirpstantį rūgštyse:

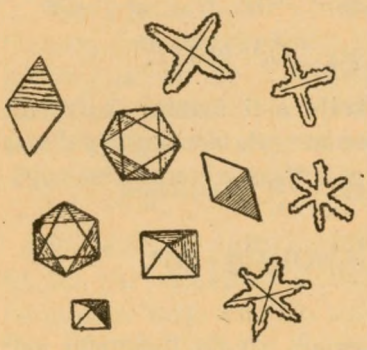
$$2Li^+ + CO_3^{2-} \rightarrow Li_2CO_3.$$

Ličio karbonatas geriau nusėda šildomas, nes, kylant temperatūrai, jo tirpumas mažėja.

Uranilo acetatas ličio druskų tirpaluose, esant Zn^{2+}, išskiria žalsvai geltonas nuosėdas:

$$Li^+ + 3UO_2^{2+} + Zn^{2+} + 9CH_3COO^- \longrightarrow LiZn(UO_2)_3(CH_3COO)_9.$$

Reakcija su dinatrio hidrofosfatu. Tiriamasis tirpalas sausai išgarinamas, liekanos apipilamos 2 ml alkoholio ir nufiltruojamos pro mažą, sausą filtrą. Į filtratą pridedama 2 ml koncentruoto amoniako, truputį pašildoma, įlašinama 1—2 lašai 0,5 n reagento ir gerai suplakama. Jei yra ličio, pasidaro baltų, kristalinių nuosėdų:



22 pav. $Li_3[Fe(CN)_6] \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 4H_2O$ kristalai

$$3Li^+ + HPO_4^{2-} \longrightarrow Li_3PO_4 + H^+.$$

Ličio fosfatas tirpsta amonio druskų pertekliuje. Reakcija darosi jautresnė nuo trupučio natrio šarmų ir alkoholio.

Amonio fluoridas amoniakiniame tirpale išskiria LiF gleives.

Amonio stearatas išskiria baltą $CH_3(CH_2)_{16}COOLi$.

Mikrokristaloskopinė reakcija. Tirpalo lašas sumaišomas su 15% urotropino tirpalo ir 15% kalio heksaciano-feriato tirpalo lašais. Jei yra ličio, išsiskiria geltoni, pro mikroskopą matomi $Li_3[Fe(CN)_6] \cdot 2C_6H_{12}N_4 \cdot 4H_2O$ sudėties oktaedrai.

Jei mažai tėra ličio, oktaedrai pasirodo tik po kelių minučių. Magnis čia taip pat sudaro kristalus, bet visai kitokios formos.

27. RUBIDIS

Tiek laisvas rubidis, tiek ir jo junginiai savo ypatybėmis užima tarpinę padėtį tarp kalio bei cezio. Todėl vienu kuriuo nusodinimu sunku rasti rubidį, jei tirpale esama kalio ir cezio.

Rubidžio heksachloro-plateatas yra ne toks tirpus, kaip kalio, ir tirpesnis už atitinkamą cezio druską. Rubidžio hidrotartratas yra tirpesnis už kalio, bet ne taip tirpus, kaip atitinkama cezio druska. Rubidžio druskos dažo liepsną, kaip ir cezio druskos.

Bismuto nitratas ir natrio nitritas rubidžio druskų tirpaluose nusodina trigubą, geltoną druską:

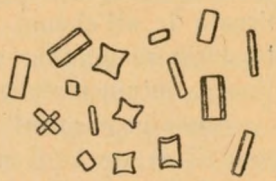
$$2Rb^+ + Bi^{3+} + 6NO_2^- + Na^+ \longrightarrow Rb_2NaBi(NO_2)_6.$$

Alavo tetrachlorido tirpalas koncentruotoje druskos rūgštyje išskiria bespalvius $Rb_2[SnCl_6]$ oktaedrus, matomus pro mikroskopą.

Kalio heksachloro-plateato sotus tirpalas išskiria geltonus $Rb_2[PtCl_6]$ oktaedrus. Reakcijos jautrumas 0,5 gamos Rb. Kalis, cezis ir vienvalentis talis rodo tokią pat reakciją.

Mikrokristaloskopinė reakcija. Ant mikroskopinio stiklelio lašinama po lašą tiriamojo tirpalo ir sidabro bei aukso chloridų tirpalo. Jei tirpale yra rubidžio, išsiskiria $2AgCl \cdot 3AuCl_3 \cdot 6RbCl$ raudoni stačiakampiniai, prizmės ir kartais adatėlės. Panašiai reaguoja amonis ir cezis. Reakcijos jautrumas 0,1 gamos.

Reagentui paruošti 1% $AuCl_3$ tirpalas pusiau praskiestoje druskos rūgštyje prisotinamas AgCl.



23 pav. $2AgCl \cdot 3AuCl_3 \cdot 6RbCl$ kristalai

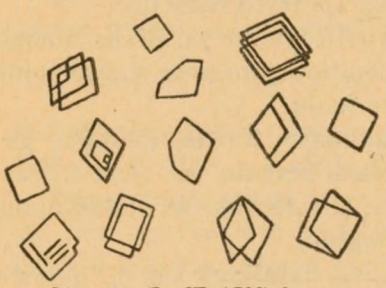
28. CEZIS

Cezis juuginiuose visada būna teigiamai vienvalentis; jo reakcijos panašios į kalio ir rubidžio reakcijas. Cezio druskos nudažo liepsną raudonai violetine spalva, kaip kalis. Paprastosios cezio druskos yra tirpios.

Hidro heksachloro-plateatas, vyno rūgštis ir natrio heksanitro-kobaltiatas išskiria tokias pat nuosėdas, kaip su kalio ir rubidžio jonais.

Silicio-volframo rūgštis cezio druskų tirpaluose nusodina baltas $CsSiW_{12}O_{42}$ nuosėdas. Reakcija pavyksta jau su 0,5 mg cezio. Rubidis kenkia tik tada, kai jo yra bent 15 kartų daugiau, negu cezio. Kiti šarminiai ir šarminiai žemės metalai čia nekenkia.

Reakcija su dvigubu natrio-sidabro jodidu. Į tiriamąjį chloridų tirpalą įlašinama po lašą reagento ir alkoholio. Jei jame yra cezio, išsiskiria gelsvos, plonos adatos. Reakcija pavyksta, jei cezio koncentracija didesnė už 1 : 7700. Rubidis, kalis ir litis reakcijai nekenkia.



24 pav. $Cs_3[Fe(CN)_6] \cdot Pb(CH_3COO)_2$ kristalai

Reagentas paruošiamas, ištirpinant 5 g sidabro nitrato 20 ml vandens ir pridedant 20 g natrio jodido.

Mikrokristaloskopinė reakcija. Tiriamojo tirpalo lašas sausai išgarinamas ant stiklelio, ir užlašinamas lašas lygių dalių mišinio, sudaryto iš kalio heksaciano-feriato ir švino acetato prisotintųjų tirpalų. Jei yra cezio, netrukus išsiskiria geltonai oranžinės $Cs_3[Fe(CN)_6] \cdot Pb(CH_3COO)_2$ plokštelės. Reakcija pavyksta, jei cezio koncentracija ne mažesnė kaip 1 : 5000. Dvigubi magnio, trigubi ličio ir dešimteriopi kitų šarminių metalų kiekiai reakcijai kenkia.

29. PIRMOSIOS KATIJONŲ GRUPĖS MIŠINIO ANALIZĖ

Įprastinėje analizėje čia susiduriama su natrio, kalio, amonio, magnio ir kartais ličio jonais.

Šios grupės jonai neturi grupinio reagento, todėl jie randami atskiromis reakcijomis. Pirmiausia ieškomas amonis.

Suradus jis atskiriamas, nes kenkia natrio ir ypač kalio reakcijoms.

Amoniui rasti į mėgintuvėlį įlašinami 1—2 lašai (pusiau mikroanalizė) arba įpilama 2—3 ml (makroanalizė) tiriamojo tirpalo ir atliekama 24 psk. aprašytos lakmuso popierėlio ar Neslerio reagento reakcijos. Tik rastą amonį pašalinus, ieškotina šarminių metalų.

Amoniui pašalinti į tiglį įlašinama 10—20 lašų (pusiau mikroanalizė) ar keli mililitrai (makroanalizė) tiriamojo tirpalo, sausai išgarinama, o liekanos kaitinamos, kol nustoja rūkti balti amonio druskų dūmai. Tuomet ataušinama, pridedama 7—10 lašų vandens (makroanalizėje įpilama keli mililitrai vandens) ir Neslerio reagentu tirpalo laše patikrinama, ar visiškai pašalintas amonis. Jei būtų amonio, garinama ir kaitinama pakartotinai. Pašalinus amonį, MgClOH nuosėdos (hidrolizės produktas) centrifuguojamos (filtruojamos) ir centrifugate ieškoma kalio ir natrio.

Magniui rasti nekenkia kiti I grupės jonai, todėl keliuose pradinio tirpalo lašuose atliekama dinatrio hidrofosfato, orto-oksichinolino ar kuri kita iš 25 psk. aprašytų reakcijų.

Kaliui rasti paimama dalis tirpalo, gauto pašalinus amonį, ir atliekama natrio heksanitro-kobaltiato, mikrokristaloskopinė ar kuri kita iš 23 psk. aprašytų reakcijų.

Natris, kai nėra magnio, surandamas tirpale, gautame pašalinus amonį, kalio heksahidrokso-stibianato ar mikrokristaloskopine reakcijomis, aprašytomis 22 psk. Mikrokristaloskopinę reakciją galima atlikti ir esant magniui.

Magniui pašalinti į tirpalą, gautą pašalinus amonį, įpilama $Ba(OH)_2$ tirpalo iki šarminės reakcijos, pavirinama ir centrifuguojama. Į centrifugatą įlašinamas lašas $Ba(OH)_2$ tirpalo ir, jei nuosėdų nesusidaro, reiškia, kad magnis atskirtas. Pasidarius nuosėdoms, magnio atskyrimas pakartojamas. Iš centrifugato baris pašalinamas, įpylus amonio sulfato tirpalo perteklių ir pavirinus. Išsiskyrusios $BaSO_4$ nuosėdos centrifuguojamos, paskui centrifugatas sausai garinamas ir kaitinamas, kad būtų pašalintas amonio sulfatas. Gautame tirpale ieškoma natrio ir kalio.

Kai kalio neieškoma arba jis jau surastas, magnis gali būti pašalinamas ir kalio šarmais, kaip žemiau aprašyta.

Kai tiriamajame tirpale esti ličio, amonis randamas ir jo druskos pašalinamos anksčiau aprašytuoju būdu (žr. amoniui pašalinti).

Atskyrus NH_4^+ druskas, gauto tirpalo dalyje surandamas kalis aukščiau aprašytuoju būdu.

Likusioje tirpalo dalyje nusodinamas magnio hidroksidas, dedant 2 n KOH. Nucentrifuguotos $Mg(OH)_2$ nuosėdos ištirpinamos HCl, ir surandamas magnis. Centrifugatas parūgštinamas druskos rūgštimi, sausai išgarinamas ir ištirpinamas amilo alkoholyje arba acetone; liekanos centrifuguojamos. Neištirpusios liekanos ištirpinamos vandenyje ir ten surandamas natris.

Centrifugatą išgarinus sausai, o liekanas ištirpinus vandenyje, mikrokristaloskopine, liepsnos dažymo ar hidrofosfato reakcijomis, kaip 26 poskyryje aprašyta, surandamas litis.

Antroji analizinė grupė

30. KALCIS

Kalcis lengvai tirpsta rūgštyse ir reaguoja su vandeniu, virsdamas bespalviu, dvivalenčiu jonu:

$$Ca + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + H_2, \quad Ca + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + H_2.$$

Iš netirpių kalcio junginių pažymėtini šie: $CaCO_3$, CaF_2, CaC_2O_4, $Ca(OH)_2$, $CaSO_4$, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaC_4H_4O_6$ ir $Ca(JO_3)_2$.

Sausi kalcio junginiai, ypač chloridas, nudažo liepsną rausvai ruda spalva. Kai kurie kalcio junginiai, ypač fosfatas, silikatas ir sulfatas, silpnai tedažo liepsną. Atliekant su tais junginiais liepsnos dažymo reakciją, reikia pakartotinai juos kaitinti ir vilgyti druskos rūgštimi, kad jie iš dalies virstų chloridais.

Kalcio liepsnai būdingi trumpi žybtelėjimai.

Amonio karbonatas kalcio druskų tirpaluose išskiria baltas, kristalines nuosėdas, tirpstančias rūgštyse:

$$Ca^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CaCO_3, \quad CaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ca^{2+} + CO_2 + H_2O.$$

Amonio oksalatas neutraliuose arba acto rūgštimi parūgštintuose tirpaluose išskiria baltas kristalines nuosėdas, tirpstančias mineralinėse rūgštyse, bet netirpstančias acto rūgštyje:

$$Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4.$$

Kalio heksaciano-feroatas, jei yra amonio chlorido, išskiria nedaug kristalinių nuosėdų:

$$Ca^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} + 2NH_4^+ \rightarrow Ca(NH_4)_2[Fe(CN)_6].$$

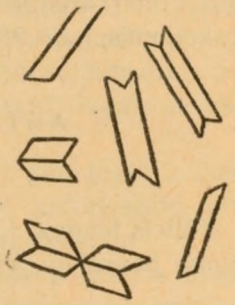
Tai reakcijai nekenkia stroncis ir baris, bet kenkia magnis.

Natrio fluoridas kalcio druskų tirpaluose išskiria baltas, gleivėtas CaF_2 nuosėdas, sunkiai tirpstančias mineralinėse rūgštyse.

Kalio heksahidrokso-stibianatas sudaro baltą $Ca[Sb(OH_6]_2$.

Pikrolono rūgštis išskiria kristalines, raudonas nuosėdas — $(C_{10}H_7O_5N_4)_2Ca$.

25 pav. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ kristalai praskiestame tirpale



26 pav. $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ kristalai koncentruotame tirpale

Mikrokristaloskopinė reakcija. Į tiriamojo tirpalo lašą ant objektinio stiklelio įlašinamas praskiestos sieros rūgšties lašas. Jei nors kiek yra kalcio, išsiskiria ilgos gipso adatėlės, o jei kalcio daugiau,— susidaro rombai arba suaugę dvynukai:

$$Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O.$$

Šia reakcija surandama net 0,04 gamos kalcio.

31. STRONCIS

Stroncis, panašiai kaip ir kalcis, tirpsta rūgštyse ir reaguoja su vandeniu, virsdamas bespalviu, dvivalenčiu jonu.

Iš netirpių stroncio junginių pažymėtini šie: $SrCO_3$, SrF_2, SrC_2O_4, $SrSO_4$, $SrSO_3$, $SrCrO_4$ ir $Sr(OH)_2$.

Sausi stroncio junginiai, ypač stroncio chloridas, nudažo liepsną karmino raudonumo spalva. Stroncio liepsna pro kobalto stiklą atrodo violetinė, o pro indigo sluoksnį — ryškiai raudona.

Amonio karbonatas stroncio druskų tirpaluose sudaro baltą stroncio karbonatą, tirpstantį rūgštyse:

$$Sr^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow SrCO_3.$$

Sulfatai ir praskiesta sieros rūgštis išskiria smulkias kristalines, baltas nuosėdas:

$$Sr^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow SrSO_4.$$

Pridėtas alkoholis pakelia reakcijos jautrumą bent 10 kartų.

Kalio chromatas neutraliuose tirpaluose sudaro geltoną stroncio chromatą, tirpstantį mineralinėse rūgštyse, acto rūgštyje ir amonio chlorido tirpale, bet blogai tirpstantį alkoholyje:

$$Sr^{2+} + K_2CrO_4 \rightarrow SrCrO_4 + 2K^+.$$

Amonio oksalatas išskiria smulkias, baltas nuosėdas, tirpstančias mineralinėse rūgštyse:

$$Sr^{2+} + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow SrC_2O_4 + 2NH_4^+.$$

Reakcija su kalcio sulfatu. Tiriamasis tirpalas sumaišomas su 4—5 tūriais prisotinto kalcio sulfato tirpalo ir užvirinamas. Jei yra bent 0,2 mg stroncio 1 ml mišinio, susidaro baltų nuosėdų. Visas stroncis išsiskiria tik po kelių valandų:

$$Sr^{2+} + CaSO_4 \rightarrow SrSO_4 + Ca^{2+}.$$

Vietoj kalcio sulfato galima imti 0,25% amonio sulfato tirpalą.

Reakcija su natrio rodizonatu. Ant filtravimo popieriaus užlašinamas neutralaus tiriamojo tirpalo ir kalio bichromato lašas. Baris ir švinas čia nusėda kaip chromatai. Tuomet užlašinama natrio rodizonato. Jei yra stroncio, atsiranda rausva dėmė. Reakcija pavyksta, jei 1 ml tirpalo esti per 0,07 mg stroncio.

Mikrokristaloskopinė reakcija. Tirpalo lašas sausai išgarinamas ant objektinio stiklelio, pridedamas lašas 2% $Cu(NO_3)_2$ tirpalo ir vėl sausai išgarinamas. Ataušinus įlašinama

2 lašai 0,05 n CH_3COOH ir įmetama pora kristaliukų KNO_2. Jei yra stroncio, po kelių minučių išsiskiria mėlynai žali $K_2Sr[Cu(NO_2)_6]$ kubai.

27 pav. $K_2Sr[Cu(NO_2)_6]$ kristalai

Ribinis praskiedimas 1 : 10 000. Baris ir kalcis sudaro kitokio pavidalo žalius kristalus.

32. BARIS

Baris, lygiai kaip kalcis ir stroncis, tirpsta rūgštyse ir reaguoja su vandeniu, virsdamas bespalviu, dvivalenčiu jonu.

Iš netirpių bario junginių pažymėtini šie: $BaCO_3$, $BaSO_4$, $BaCrO_4$, BaF_2, BaC_2O_4, $Ba(JO_3)_2$ ir $Ba(MnO_4)_2$.

Sausi bario junginiai nudažo liepsną gelsvai žalia spalva.

Amonio karbonatas bario druskų tirpale išskiria baltas nuosėdas, tirpstančias rūgštyse:

$$Ba^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow BaCO_3,$$

$$BaCO_3 + 2H^+ \rightarrow Ba^{2+} + CO_2 + H_2O.$$

Sieros rūgštis ir sulfatai sudaro baltas, smulkias nuosėdas, netirpstančias rūgštyse:

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4.$$

Bario sulfatas šiek tiek tirpsta koncentruotoje sieros rūgštyje:

$$BaSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Ba(HSO_4)_2.$$

Jisai truputį tirpsta ir amonio acetato tirpale (plg. su švino sulfatu, 57 psk.).

Amonio oksalatas nelabai praskiestuose bario druskų tirpaluose išskiria baltų bario oksalato nuosėdų, tirpstančių rūgštyse.

Kalio chromatas ir bichromatas neutraliuose arba acto rūgštimi parūgštintuose tirpaluose sudaro geltonas, kristalines bario chromato nuosėdas:

$$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow BaCrO_4.$$

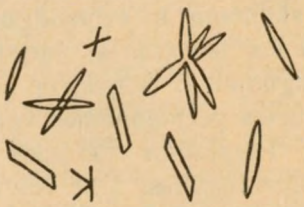
Jei tirpale yra stroncio, įpilama acto rūgšties, kurioje stroncio chromatas ištirpsta.

Bichromatai taip pat išskiria chromato nuosėdų, nes hidrolizuojamas bichromatas sudaro chromatą:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 2H^+.$$

Tąja reakcija galima rasti 0,1 mg bario 20 ml tirpalo. Kai stroncio ar kalcio yra per 100 kartų daugiau, negu bario, reakcijos jautrumas sumažėja apie 20 kartų.

Natrio rodizonatas neutraliuose tirpaluose išskiria raudonai rudas $Ba(CO)_6$ nuosėdas, kurios nuo praskiesto HCl virsta ryškiai raudonomis. Kalcis nuosėdų nesudaro, o stroncio rodizonatas ištirpsta praskiestame HCl.



28 pav. $Ba[SiF_6]$ kristalai

Mikrokristaloskopinė reakcija. Silpnai rūgštaus tirpalo lašas sušildomas ant objektinio stiklelio ir įdedamas $(NH_4)_2[SiF]_6$ kristaliukas. Jei yra bario, išsiskiria adatų pavidalo $Ba[SiF_6]$. Reakcija pavyksta jau su 0,1 gamos Ba^{2+}. Tik dideli stroncio ar kalcio kiekiai šiai reakcijai kenkia.

33. ANTROSIOS KATIJONŲ GRUPĖS MIŠINIO ANALIZĖ

Šios grupės jonai sudaro daug netirpių junginių. Netirpumo atžvilgiu panašiausi yra jų karbonatai. Todėl tos grupės grupiniu reagentu praktiniais sumetimais pasirinkta amonio karbonatas, išskiriąs kalcio, stroncio ir bario netirpius karbonatus. Analizuojant antrosios katijonų grupės metalų junginių mišinį, neskaitant pirmosios grupės jonų, galimi du atvejai, būtent: analizuojamoji medžiaga ištirpsta arba neištirpsta rūgštyse. Medžiagos neištirpimas rūgštyse rodo esant bario ar stroncio sulfatų, kuriuos pirma reikia suardyti ir tik tuomet analizuoti.

1. **Ca^{2+}, Sr^{2+} ir Ba^{2+} skaidriame tirpale.** Į porą lašų tiriamojo tirpalo (pusiau mikroanalizė) įlašinama amoniako ir sumaišoma, kad tirpalas įgautų jo kvapą. Paskui įlašinama 2—3 lašai 2 n amonio chlorido, sušildoma ir pridedama 2 lašai amonio karbonato tirpalo. Jei nuosėdų neišsiskiria, reiškia, kad ieškomų jonų tirpale nėra. Išsiskyrusios nuosėdos rodo, kad tirpale yra bent vienas ieškomų jonų.

Nuosėdoms susidarius, paimamas lašas pradinio tiriamojo tirpalo ir pridedamas lašas natrio acetato ir kalio bichromato. Geltonos $BaCrO_4$ nuosėdos rodo esant barį. Galima atlikti ir mikrokristaloskopinę reakciją su amonio heksafluoro-silikatu (žr. 32 psk.), o patikrinti su natrio rodizonatu, nes kalcis čia nekenkia, o stroncio nuosėdos ištirpsta HCl.

Rastas baris atskiriamas, įlašinus į visą likusį tiriamąjį tirpalą 3 lašus natrio acetato ir lašinant kalio bichromatą, kol tirpalas viršum nuosėdų tampa geltonai oranžinis. Tuomet pašildoma ir centrifuguojama. Į centrifugatą dedama kietos sodos iki stipriai šarminės reakcijos. Vėl šildoma ir centrifuguojama. Atsiskiria kalcio ir stroncio karbonatų nuosėdos, kurios perplaunamos vandeniu.

Perplautos nuosėdos ištirpinamos, šildant su 5 lašais 2 n acto rūgšties. Į 2 lašus gauto tirpalo pridedama porą lašų prisotinto kalcio sulfato tirpalo. Baltos $SrSO_4$ nuosėdos rodo esant stroncį. Tuomet į likusį tirpalą įlašinama 10 lašų amonio sulfato tirpalo ir pašildoma 10 minučių, kad išsiskirtų stroncio sulfatas. Centrifuguojama ir į centrifugatą įlašinama keli lašai amonio oksalato tirpalo. Jei yra kalcio, išsiskiria baltos kalcio oksalato nuosėdos.

$SrSO_4$ nuosėdas galima suardyti ir paversti $SrCO_3$, virinant su soda (žr. sekantį, 2 atvejį). Gautas karbonatas ištirpinamas druskos rūgštyje ir atliekamos mikrokristaloskopinė ar liepsnos dažymo reakcijos (žr. 31 psk.).

CaC_2O_4 nuosėdas galima ištirpinti HCl ir atlikti mikrokristaloskopinę reakciją, kaip 30 psk. aprašyta.

2. **Ca^{2+}, Sr^{2+} ir Ba^{2+} nuosėdose arba neskaidriame tirpale.** Truputėlis kietos tiriamosios medžiagos arba 2 lašai drumsto tirpalo sumaišoma su 4 lašais 2 n HCl ir pašildoma. Jei nuosėdos ištirpsta arba drumstumas pradingsta, daroma išvada, kad tiriamojoje medžiagoje nėra bario ir stroncio sulfatų. Tuomet trupinėlis kietos tiriamosios medžiagos arba 15 lašų drumsto tirpalo ištirpinama kiek galima mažesniame 2 n HCl kiekyje ir analizuojama, kaip ir pirmuoju atveju.

Radus bario ar stroncio sulfatų, į tiriamąjį drumstą tirpalą įlašinama 5 lašai 2 n HCl, šildoma porą minučių ir centrifuguojama. Centrifugatas paliekamas analizei, o nuosėdos perplaunamos vandeniu.

$BaSO_4$ ir $SrSO_4$ suardymas. Perplautos nuosėdos pakartotinai apipilamos 20 lašų prisotinto sodos tirpalo (žr. 19 psk.), pavirinamos kelias minutes, centrifuguojamos. Paskui 2 kartus perplautos karštu vandeniu nuosėdos ištirpinamos 5 lašuose 2 n acto rūgšties. Gautasis tirpalas sumaišomas su analizei paliktu centrifugatu. Tirpalų mišinys analizuojamas, kaip ir pirmuoju atveju. Jei tirpalų mišinys drumstas, jis centrifuguojamas, ir analizuojamas skaidrus centrifugatas.

3. **Ca^{2+}, Sr^{2+} ir Ba^{2+} kartu su I grupe.** Pirmiausia surandamas amonis, kaip 29 psk. aprašyta. Paskui atskiriami centrifuguojant ar filtruojant bario ir stroncio sulfatai. Likusiame tirpale amonio karbonatu atskiriami kalcis, stroncis ir baris. Tam tikslui į 10—15 lašų tiriamojo tirpalo lašinamas amoniakas ir maišoma, kol tirpalas įgauna NH_3 kvapą. Paskui pridedama 2—3 lašai 2 n amonio chlorido, sušildoma, pridedama 10 lašų amonio karbonato tirpalo, sumaišoma ir centrifuguojama. Į centrifugatą įlašinama 1 lašas amonio karbonato. Jei susidaro nuosėdų, pridedama dar keli lašai amonio karbonato, sumaišoma ir vėl centrifuguojama. Po to vėl patikrinama amonio karbonatu, ar nebesidaro nuosėdų. Pagaliau nuosėdos su tirpalu pašildoma kelias minutes. Centrifugatas atskiriamas nuo nuosėdų ir jame ieškomi I grupės katijonai, kaip 29 psk. aprašyta.

Atskirtos nuosėdos apipilamos 10 lašų 2 n acto rūgšties ir pašildoma. Gautame tirpale (a) ieškoma bario, stroncio ir kalcio, kaip pirmuoju atveju.

Jei buvo atskirti bario ir stroncio sulfatai, tai jie suardomi virinant su soda, kaip antruoju atveju aprašyta, ištirpinami acto rūgštyje ir prijungiami prie tirpalo (a).

Trečioji analizinė grupė

34. ALIUMINIS

Aliuminis yra baltas, lengvas, atsparus orui metalas. Jis tirpsta rūgštyse, šarmuose ir nežymiai reaguoja su verdančiu vandeniu:

$$2Al + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 3H_2;$$
$$2Al + 2OH^- + 2H_2O \rightarrow 2AlO_2^- + 3H_2;$$
$$2Al + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3H_2.$$

Aliuminio hidroksidas taip pat tirpsta šarmuose ir rūgštyse, bet beveik netirpsta amoniake. Rūgščiuose tirpaluose aliuminis esti bespalvis, trivalentis jonas, Al^{3+}, o šarminiuose — bespalvis, vienvalentis aliuminatas, AlO_2^-.

Aliuminio chloridas, sulfatas, nitratas ir šarminių metalų aliuminatai yra tirpūs. Iš netirpių aliuminio junginių paminėtini šie: Al_2O_3, $Al(OH)_3$, $AlPO_4$, $Al(OH)_2CH_3COO$ ir ortooksichinoliatas, $(C_9H_6NO)_3Al$. Aliuminio oksidas netirpsta ir rūgštyse. Jis virsta tirpiu sulfatu, tik lydomas su hidrosulfatais, ir tirpiu aliuminatu, lydomas su soda:

$$Al_2O_3 + 6KHSO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O;$$
$$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaAlO_2 + CO_2.$$

Šarmai ir amoniakas aliuminio druskų tirpaluose išskiria baltą, amorfinį hidroksidą, tirpstantį šarmuose ir rūgštyse:

$$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3, \quad Al(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Al^{3+} + 3H_2O,$$

$$Al(OH)_3 + OH^- \rightarrow AlO_2^- + 2H_2O.$$

Aliuminio hidroksido nuosėdų pasidaro, kai į aliuminato tirpalą dedama amonio chlorido. Mat, amonio jonai sumažina hidroksilo jonų koncentraciją ir tuo skatina aliuminato hidrolizę (žr. 19 psk.):

$$NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3 + H_2O; \quad AlO_2^- + 2H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + OH^-.$$

Aliuminio hidroksidas tirpsta šarmuose ne vien dėl pasidariusio aliuminato, bet ir dėl šarmų peptizavimo, susidarant aliuminio hidroksido zoliui.

Skiriant aliuminio hidroksidą iš rūgštaus tirpalo, šis neutralizuojamas amoniaku, pašildomas iki virimo ir pridedamas nedidelis amoniako perteklius. Šarminiuose tirpaluose aliuminio hidroksidas nusodinamas amonio chloridu, kurio pridedama didelis perteklius ir šildoma:

$$AlO_2^- + NH_4Cl + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + NH_3 + Cl^-.$$

Aliuminio hidroksido susidarymo reakcija pavyksta, jei yra per 0,5 mg aliuminio.

Sulfidai, karbonatai, cinko oksidas, kalio cianidas ir natrio tiosulfatas išskiria aliuminio hidroksidą:

$$2Al^{3+}+3(NH_4)_2S+6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3+3H_2S+6NH_4^+;$$
$$2Al^{3+}+3CO_3^{2-}+3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3+3CO_2;$$
$$2Al^{3+}+3ZnO+3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3+3Zn^{2+};$$
$$Al^{3+}+3KCN+3H_2O \rightarrow Al(OH)_3+3K^++3HCN;$$
$$2Al^{3+}+3Na_2S_2O_3+3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3+6Na^++3SO_2+3S.$$

Natrio acetatas šiltuose aliuminio druskų tirpaluose sudaro baltas, amorfines bazinio aliuminio acetato nuosėdas:

$$Al^{3+}+3CH_3COO^-+2H_2O \rightarrow Al(OH)_2CH_3COO+2CH_3COOH.$$

Tenaro mėlynojo reakcija. Tiriamojo tirpalo lašas užlašinamas ant magnezijos lovelio ar neglazūruoto porceliano šukės, pridedamas lašas 1% kobalto nitrato tirpalo, sausai išgarinama ir smarkiai pakaitinama. Jei tirpale yra aliuminio, atsiranda mėlyna $Co(AlO_2)_2$ spalva.

Kai kurie boratai, fosfatai ir silikatai, kaitinami su kobalto nitratu, taip pat nusidažo mėlynai. Be to, reakcijai kenkia didesnis kobalto perteklius, nes pasidaro juodų kobalto oksidų, paslepiančių mėlyną kobalto aliuminato spalvą.

Kieti aliuminio junginiai, suvilgyti praskiestu kobalto nitratu ir smarkiai pakaitinti, taip pat nusidažo mėlynai.

Natrio hidrofosfatas išskiria baltą aliuminio fosfatą, tirpstantį stipriose rūgštyse, bet beveik netirpstantį acto rūgštyje:

$$Al^{3+}+Na_2HPO_4 \rightarrow AlPO_4+2Na^++H^+.$$

Ortooksichinolinas acto rūgštimi parūgštintame tirpale, kuriame yra natrio acetato (buferis), išskiria žalsvai geltonas kristalines nuosėdas, tirpstančias mineralinėse rūgštyse:

$$Al^{3+}+3C_9H_6NOH \rightarrow (C_9H_6NO)_3Al+3H^+.$$

Reakcija su morinu. Į 5 lašus neutralaus tiriamojo tirpalo įlašinama 1 lašas alkoholinio morino tirpalo. Jei yra aliuminio, atsiranda geltonai žalia fluorescencija. Geležis ir chromas šiai reakcijai nekenkia. Palyginimui atliktinas tuščias bandymas, imant vandenį vietoj tiriamojo tirpalo.

Reakcija su hematoksilinu. Į 1 ml tiriamojo tirpalo įlašinama po lašą 0,05% vandeninio reagento ir amonio karbonato tirpalų

ir po kelių minučių pridedama acto rūgšties. Jei tirpale yra aliuminio, atsiranda raudonai violetinė spalva. Geležis reakcijai kenkia, nes nudažo tirpalą melsva spalva.

Reakcija su aliuminonu. Gerai perplautos aliuminio hidroksido nuosėdos filtre ištirpinamos 5 ml 1 n druskos rūgšties. Į tirpalą pridedama 5 ml 3 n amonio acetato, 5 ml 0,1% aliuminono tirpalo ir paliekama kelioms minutėms. Paskui pridedamas perteklius amoniako, turinčio amonio karbonato. Aliuminis čia išsiskiria kaip raudonos nuosėdos, arba nudažo tirpalą raudonai:

$$Al^{3+} + 3C_{22}H_{11}O_9(NH_4)_3 \rightarrow Al[C_{22}H_{11}O_9(NH_4)_2]_3 + 3NH_4^+.$$

Panašią reakciją rodo Be^{2+}, Ca^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Zr^{4+}, molibdatai ir kai kurie kiti jonai, todėl ji tinka tik aliuminiui patikrinti.

Reakcija su alizarinu. Į tiriamojo tirpalo lašą, pašarmintą NaOH, pridedamas 0,1% alizarino S tirpalo lašas. Paskui dedama acto rūgšties, kol pradingsta violetinė spalva, ir dar įlašinamas tos rūgšties lašas. Jei yra aliuminio, atsiranda raudona spalva arba raudonos nuosėdos. Šia reakcija surandama 0,65 gamos aliuminio. Ji sėkmingai atliekama ir lašų metodu, lašinant vieną lašą šalia kito, kad tie iš lėto susijungtų.

35. CHROMAS

Chromas yra baltas, sunkus, atsparus orui ir vandeniui metalas. Jisai tirpsta praskiestose druskos ir sieros rūgštyse, bet netirpsta azoto rūgštyje:

$$2Cr + 6H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 3H_2.$$

Vandeniniai chromo druskų tirpalai esti žalios arba violetinės spalvos. Iš sunkiai tirpstančių trivalenčio chromo junginių pažymėtini šie: Cr_2O_3, $Cr(OH)_3$, $CrPO_4$, $CrAsO_3$ ir $CrAsO_4$. Chromo (3) oksidas, kaip ir Al_2O_3, virsta tirpiu sulfatu, tik lydomas su hidrosulfatais (žr. 34 psk.). Šarminėje terpėje oksidatoriai oksiduoja trivalentį chromą iki chromato:

$$2Cr^{3+} + 3Na_2O_2 + 4OH^- \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 2Na^+ + 2H_2O;$$
$$2Cr^{3+} + 3H_2O_2 + 10NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 6Na^+ + 8H_2O;$$
$$2Cr^{3+} + 3Br_2 + 16NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 6Br^- + 12Na^+ + 8H_2O;$$
$$Cr^{3+} + 3PbO_2 + 16OH^- \rightarrow CrO_4^{2-} + 3PbO_2^{2-} + 8H_2O.$$

Kai kurie oksidatoriai rūgščioje terpėje oksiduoja chromą (3) iki bichromato:

$$2Cr^{3+}+3S_2O_8^{2-}+7H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{2-}+6SO_4^{2-}+14H^+;$$
$$2Cr^{3+}+3NaBiO_3+4H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-}+3Bi^{3+}+3Na^++2H_2O.$$

Daugelis reduktorių rūgščioje terpėje redukuoja bichromatą:

$$Cr_2O_7^{2-}+3H_2S+8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+}+3S+7H_2O;$$
$$Cr_2O_7^{2-}+6HCl+8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+}+3Cl_2+7H_2O;$$
$$Cr_2O_7^{2-}+6J^-+14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+}+3J_2+7H_2O;$$
$$Cr_2O_7^{2-}+6Fe^{2+}+14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+}+6Fe^{3+}+7H_2O;$$
$$Cr_2O_7^{2-}+3H_2O_2+8H^+ \rightarrow 2Cr^{3+}+3O_2+7H_2O.$$

Tirpaluose chromatas esti geltonas, o $Cr_2O_7^{2-}$ — oranžinis. Tarp chromato ir bichromato jonų nusistoja pusiausvyra:

$$2CrO_4^{2-}+2H^+ \rightleftarrows Cr_2O_7^{2-}+H_2O.$$

Todėl rūgštinami geltoni chromatų tirpalai virsta oranžiniais bichromatais.

Sausi chromo junginiai, lydomi su soda ir salietra, oksiduojasi iki chromatų ir įgauna geltoną spalvą. Jei yra mangano, pasidaro žalias manganatas, kuris paslepia geltoną chromato spalvą.

Trivalentis chromas

Šarmai, amoniakas, sulfidai ir karbonatai chromo druskų tirpaluose išskiria pilkai žalsvą, amorfinį hidroksidą, tirpstantį šarmų pertekliuje ir rūgštyse:

$$Cr^{3+}+3OH^- \rightarrow Cr(OH)_3;$$
$$2Cr^{3+}+3S^{2-}+6H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3+3H_2S;$$
$$2Cr^{3+}+3CO_3^{2-}+3H_2O \rightarrow 2Cr(OH)_3+3CO_2;$$
$$Cr(OH)_3+OH^- \rightarrow CrO_2^-+2H_2O;$$
$$Cr(OH)_3+3H^+ \rightarrow Cr^{3+}+3H_2O.$$

Chromo hidroksidas amoniako pertekliuje, jei tirpale yra amonio chlorido, taip pat šiek tiek tirpsta ir nudažo tirpalą violetine spalva:

$$Cr(OH)_3+3NH_4OH+3NH_4Cl \rightarrow CrCl_3 \cdot 6NH_3+6H_2O.$$

Skiedžiant arba virinant tokį tirpalą, vėl išsiskiria chromo hidroksidas.

Dinatrio hidrofosfatas neutraliuose ar acto rūgštimi parūgštintuose tirpaluose, kuriuose yra natrio acetato (buferis), sudaro žalias nuosėdas, tirpstančias mineralinėse rūgštyse ir šarmuose:

$$Cr^{3+} + Na_2HPO_4 + CH_3COO^- \rightarrow CrPO_4 + CH_3COOH + 2Na^+.$$

Nemaža organinių junginių, pvz.: oksalo, vyno, citrinos rūgštys, glicerinas ir t. t., trukdo išsiskirti chromo fosfatui, nes susidaro patvarūs chromo kompleksai.

Natrio arsenatas ir arsenitas nusodina atitinkamų chromo druskų nuosėdas:

$$Cr^{3+} + AsO_4^{3-} \rightarrow CrAsO_4, \quad Cr^{3+} + AsO_3^{3-} \rightarrow CrAsO_3.$$

Chromatai

Iš netirpių chromatų pažymėtini šie: Ag_2CrO_4, $BaCrO_4$, Hg_2CrO_4 ir $PbCrO_4$. Bichromatai reaguoja kaip chromatai. Mat, hidrolizuojantis bichromatui pasidaro chromatas:

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2CrO_4^{2-} + 2H^+.$$

Sidabro nitratas chromatų tirpaluose išskiria raudoną sidabro chromatą, netirpstantį acto rūgštyje, bet tirpstantį azoto rūgštyje ir amoniake:

$$CrO_4^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2CrO_4.$$

Bichromatas sudaro nepatvarų, raudonai rudą bichromatą, atskeliantį chromo (6) oksidą ir virstantį chromatu:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2Cr_2O_7 \rightarrow Ag_2CrO_4 + CrO_3.$$

Bario chloridas chromatų tirpaluose išskiria geltoną bario chromatą, netirpstantį acto, bet tirpstantį druskos rūgštyje. Bichromatai, jei tirpale yra natrio acetato buferio (žr. 17 psk.), taip pat išskiria chromato nuosėdas:

$$CrO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaCrO_4,$$

$$Cr_2O_7^{2-} + 2Ba^{2+} + 2CH_3COO^- + H_2O \rightarrow 2BaCrO_4 + 2CH_3COOH.$$

Gyvsidabrio (1) nitratas chromatų ir bichromatų tirpaluose sudaro rudą gyvsidabrio (1) chromatą, netirpstantį acto, bet tirpstantį azoto rūgštyje:

$$CrO_4^{2-} + Hg_2^{2+} \rightarrow Hg_2CrO_4.$$

Reakcija su vandenilio peroksidu. Į sieros rūgštimi silpnai parūgštintą tiriamąjį tirpalą įpilama 2 ml eterio, keletas lašų 30% vandenilio peroksido ir atsargiai suplakama. Jei yra bent 0,2 mg chromato, eterio sluoksnis pamėlynuoja. Mėlyna chromo perrūgštis patvaresnė eteryje, negu vandenyje, bet ir eteryje ją suardo vandenilio peroksido ir sieros rūgšties perteklius:

$$Cr_2O_7^{2-} + 2H^+ + 7H_2O_2 \rightarrow 2H_3CrO_8 + 5H_2O,$$
$$2H_3CrO_8 + 6H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 5O_2 + 6H_2O.$$

Reakcija su benzidinu. Ant filtravimo popieriaus lašinamas parūgštinto tiriamojo tirpalo lašas, o šalia — benzidino lašas. Jei yra chromatų, lašų susidūrime atsiranda mėlyna spalva. Reakcija pavyksta jau su 0,002 mg chromato.

Reakcija su difenilaminu. Į difenilamino tirpalą (koncentruotoje sieros rūgštyje) įlašinama pora lašų tiriamojo tirpalo. Jei yra chromatų, tirpalas pamėlynuoja. Kiti stiprūs oksidatoriai rodo tokią pat reakciją.

Reakcija su difenilkarbazidu. Į parūgštintą reagento tirpalą įpylus chromato tirpalo, atsiranda violetinė spalva. Spalva išlieka ir rūgštinant tirpalą.

36. GELEŽIS

Geležis yra baltas, rūgštyse tirpstantis metalas:

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2;$$
$$Fe + 3HCl + HNO_3 \rightarrow FeCl_3 + NO + 2H_2O.$$

Tirpaluose geležis būna dvivalentė ir trivalentė. Dvivalentės geležies junginiai, jau oro deguonies veikiami, virsta trivalentės geležies junginiais. Reduktoriai trivalentę geležį paverčia dvivalente. Dvivalentės geležies jonai yra žalsvos, o trivalentės — rusvos spalvos.

Iš netirpių geležies junginių paminėtini šie: Fe_2O_3, FeS, Fe_2S_3, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $FeCO_3$, $FePO_4$, $Fe(OH)_2CH_3COO$, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ ir $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$.

Šarmai ir amoniakas dvivalentės geležies druskų tirpaluose išskiria žalsvą hidroksidą, tirpstantį rūgštyse, netirpstantį amoniake ir ruduojantį nuo oro deguonies (pasidaro trivalentės geležies hidroksido):

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2,$$
$$Fe(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + 2H_2O.$$

Jei tirpale yra amonio druskų, amoniakas nuosėdų nesudaro.

Karbonatai išskiria baltą karbonatą, tirpstantį rūgštyse ir ruduojantį nuo oro deguonies:

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow FeCO_3,$$
$$FeCO_3 + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + CO_2 + H_2O,$$
$$4FeCO_3 + O_2 + 6H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 + 4CO_2.$$

Sieros vandenilis ir sulfidai šarminėje terpėje nusodina juodą sulfidą, tirpstantį rūgštyse:

$$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS,$$
$$FeS + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2S.$$

Cianidai išskiria rusvą geležies cianidą, tirpstantį reagento pertekliuje:

$$Fe^{2+} + 2CN^- \rightarrow Fe(CN)_2,$$
$$Fe(CN)_2 + 4CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-}.$$

Bromas ir chloras oksiduoja geltonus heksaciano-feroatus iki raudonų feriatų:

$$2[Fe(CN)_6]^{4-} + Cl_2 \rightarrow 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2Cl^-.$$

Kalio heksaciano-feroatas iš pradžių sudaro baltas nuosėdas, mėlynuojančias nuo oro deguonies:

$$Fe^{2+} + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow K_2Fe[Fe(CN)_6] + 2K^+,$$
$$4K_2Fe[Fe(CN)_6] + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4KFe[Fe(CN)_6] + 4OH^- + 4K^+.$$

Kalio heksaciano-feriatas nusodina mėlynų nuosėdų, netirpstančių rūgštyse:

$$3Fe^{2+} + 2K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 6K^+.$$

Ši reakcija yra labai jautri geležiai. Mėlynos nuosėdos gali būti įvairios sudėties, kuri priklauso nuo reaguojančių medžia-

gų koncentracijų. Ilgainiui pasidaro Berlyno mėlynasis — $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Reakcija su dimetilglioksimu. Į tiriamąjį tirpalą įpilama vyno rūgšties tirpalo, alkoholinio dimetilglioksimo tirpalo ir pašarminama amoniaku. Jei yra dvivalentės geležies, tirpalas paraudonuoja. Ši spalva ilgainiui pradingsta, nes oro deguonis oksiduoja dvivalentę geležį.

Reakcijai kenkia nikelis, sudaręs čia raudonų nuosėdų.

Oksidatoriai dvivalentę geležį paverčia trivalente:

$$2Fe^{2+} + Br_2 \rightarrow 2Fe^{3+} + 2Br^-;$$
$$3Fe^{2+} + HNO_3 + 3H^+ \rightarrow 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O;$$
$$2Fe^{2+} + H_2O_2 + 2H^+ \rightarrow 2Fe^{3+} + 2H_2O.$$

Trivalentė geležis

Šarmai ir amoniakas trivalentės geležies druskų tirpaluose išskiria rudą, amorfinį hidroksidą, tirpstantį rūgštyse:

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3,$$
$$Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Fe^{3+} + 3H_2O.$$

Karbonatai sudaro rusvas oksikarbonatų nuosėdas, tirpstančias rūgštyse. Virimo temperatūroje hidrolizė vyksta iki galo ir pasidaro hidroksido nuosėdų:

$$2Fe^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 3CO_2.$$

Natrio acetatas kambario temperatūroje sudaro tamsiai raudoną, tirpią druską. Šildomame tirpale nusėda rusvas hidrolizės produktas:

$$3Fe^{3+} + 9CH_3COO^- + 2H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow [Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6]CH_3COO + 2CH_3COOH,$$
$$[Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6]CH_3COO + 3H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow Fe_3(OH)_2O_3CH_3COO + 6CH_3COOH.$$

Natrio tiosulfatas sudaro tirpią, violetinę, kompleksinę, nepatvarią druską, kurios spalva palaipsniui išnyksta, nes geležis redukuojasi iki dvivalentės:

$$Fe^{3+} + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na[Fe(S_2O_3)_2] + 3Na^+,$$
$$[Fe(S_2O_3)_2]^- \rightarrow Fe^{3+} + 2S_2O_3^{2-},$$
$$[Fe(S_2O_3)_2]^- + Fe^{3+} \rightarrow 2Fe^{2+} + S_4O_6^{2-}.$$

Kalio cianidas išskiria rusvą hidroksidą, tirpstantį reagento pertekliuje:

$$Fe^{3+} + 3CN^- + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3HCN,$$
$$Fe(OH)_3 + 6CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + 3OH^-.$$

Kalio heksaciano-feroatas rūgščiame ir neutraliame tirpale sudaro amorfines, mėlynas nuosėdas (Berlyno mėlynąjį):

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3.$$

Labai praskiestuose tirpaluose nuosėdų nepasidaro, jų vietoj gaunamas mėlynas koloidinis tirpalas.

Reakcija pavyksta, jei yra bent 0,002 mg geležies 1 ml tirpalo.

Rodanatai sudaro raudoną kompleksą:

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightarrow [Fe(SCN)]^{2+}.$$

Dedant reagento perteklių, spalva darosi intensyvesnė, nes prie komplekso prisijungia daugiau rodanato jonų, susidarant $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ kompleksui.

Ši reakcija yra nepaprastai jautri. Ji parodo net geležies pėdsakus. Oksalo ir fosforo rūgštys nublukina kompleksą. Gyvsidabrio dichloridas taip pat kenkia, nes jis prijungia reagentą ir sudaro nedisocijuojantį rodanatą.

Kupferonas išskiria raudonas nuosėdas, netirpstančias rūgštyse:

$$3C_6H_5 \cdot N(NO)ONH_4 + Fe^{3+} \rightarrow [C_6H_5N \cdot (NO)O]_3Fe + 3NH_4^+.$$

Reduktoriai redukuoja trivalentę geležį iki dvivalentės:

$$2Fe^{3+} + Zn \rightarrow 2Fe^{2+} + Zn^{2+};$$
$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+};$$
$$2Fe^{3+} + H_2S \rightarrow 2Fe^{2+} + S + 2H^+;$$
$$2Fe^{3+} + SO_2 + 2H_2O \rightarrow 2Fe^{2+} + SO_4^{2-} + 4H^+;$$
$$2Fe^{3+} + 2J^- \rightarrow 2Fe^{2+} + J_2.$$

37. CINKAS

Cinkas yra melsvai baltas, atsparus orui metalas. Jis tirpsta rūgštyse ir šarmuose:

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2;$$
$$Zn + NaOH + H_2O \rightarrow NaHZnO_2 + H_2.$$

Tirpaluose cinkas esti bespalvių Zn^{2+} ir ZnO_2^{2-} jonų pavidalu. Iš netirpių cinko junginių pažymėtini šie: ZnO, $Zn(OH)_2$, $ZnCO_3$, ZnS, $Zn_3(PO_4)_2$, $ZnNH_4PO_4$, $Zn_3(AsO_3)_2$, ZnC_2O_4, $Zn(JO_4)_2$ ir $Zn_2[Fe(CN)_6]$.

Šarmai, amoniakas ir karbonatai cinko druskų tirpaluose išskiria baltas amorfines nuosėdas, tirpstančias rūgštyse, šarmuose, amoniake ir amonio druskų tirpaluose (karbonatai sudaro nepastovios sudėties bazinį cinko karbonatą):

$$Zn^{2+}+2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2,$$
$$Zn(OH)_2+2H^+ \rightarrow Zn^{2+}+2H_2O;$$
$$Zn(OH)_2+NaOH \rightarrow NaHZnO_2+H_2O;$$
$$Zn(OH)_2+4NH_3 \rightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}+2OH^-.$$

Sieros vandenilis ir sulfidai neutraliuose, šarminiuose ir net silpnai rūgščiuose tirpaluose išskiria baltą cinko sulfidą, tirpstantį praskiestose rūgštyse:

$$Zn^{2+}+S^{2-} \rightarrow ZnS,$$
$$ZnS+2H^+ \rightarrow Zn^{2+}+H_2S.$$

Ieškant cinko šia reakcija, reikia visada patikrinti, ar gautos nuosėdos tirpsta rūgštyse. Mat, oro deguonis gali oksiduoti sieros vandenilį ir išskirti baltų, rūgštyse netirpių sieros nuosėdų:

$$2H_2S+O_2 \rightarrow 2S+2H_2O.$$

Kalio heksaciano-feroatas silpnai acto rūgštimi parūgštintame tirpale išskiria baltas nuosėdas:

$$3Zn^{2+}+2K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2+6K^+.$$

Toji reakcija pavyksta jau su 0,03 mg cinko. Reakcijai kenkia dvivalenčiai mangano, geležies, nikelio ir kobalto jonai. Mažiau kenkia trivalentis chromas ir dar mažiau — chromatai ir bichromatai. Atliekant reakciją su šarminiais tirpalais, jie parūgštinami acto rūgštimi, o į rūgščius tirpalus pridedama natrio acetato, kad būtų sujungta mineralinė rūgštis.

Arsenitai ir arsenatai nusodina baltas $Zn_3(AsO_3)_2$ ir $Zn_3(AsO_4)_2$ nuosėdas.

Kalio chromatas nusodina geltoną $ZnCrO_4$, tirpstantį rūgštyse ir šarmuose.

Reakcija su dinatrio hidrofosfatu. Į cinko druskos tirpalą pridedama reagento ir atsargiai pašarminama amoniaku:

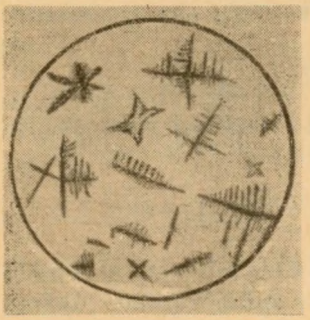
$$Zn^{2+} + Na_2HPO_4 + NH_3 \rightarrow ZnNH_4PO_4 + 2Na^+.$$

Išsiskyrusios baltos, kristalinės nuosėdos tirpsta rūgštyse, šarmuose ir dideliame amoniako perteklliuje.

KJO_4 cinko druskų tirpaluose sudaro baltas $Zn(JO_4)_2$ nuosėdas. Žemoje temperatūroje amoniakas ir amonio druskos trukdo susidaryti nuosėdoms, bet šildant nuosėdos išsiskiria.

Reakcija su ditizonu. Du lašai tiriamojo tirpalo šildoma mėgintuvėlyje su 6 lašais 2 n NaOH. Nuosėdos centrifuguojamos, paskui centrifugatas nupilamas į kitą mėgintuvėlį, įlašinama 5 lašai ditizono tirpalo ir papurtant šildoma vandens vonioje, kol reagento tirpiklis išgaruoja. Jei yra cinko, atsiranda rausva ar raudona spalva, kuri, ilgai šildant, išnyksta. Šiai reakcijai nekenkia kiti III grupės katijonai.

Reakcija su metilo violetiniu. Į 2 ml vandens įlašinama 5 lašai sotaus vyno rūgšties tirpalo, lašas druskos rūgšties, 2 lašai 20% amonio rodanato tirpalo ir lašas reagento. Žydrai žalias tirpalas padalijamas į dvi dalis. Į vieną dalį įlašinama 2 lašai tiriamojo tirpalo. Jei yra cinko, tirpalo spalva virsta violetine arba mėlyna, kurios palyginamos su paliktojo tirpalo spalva.



29 pav. $Zn[Hg(SCN)_4]$ kristalai

Antranilo rūgštis neutraliuose ir silpnai rūgščiuose tirpaluose išskiria baltas nuosėdas.

Reakcija su rezorcinu. Į amoniakinį tiriamąjį tirpalą atsargiai pilama alkoholinio rezorcino tirpalo taip, kad skysčiai nesumyštų, ir paliekama stovėti. Kuriam laikui praslinkus, skysčių susidūrime cinkas sudaro du žiedus — viršuje žalią, apačioje mėlyną. Sumaišytas tirpalas tampa tamsiai mėlynas. Šiai reakcijai nekenkia aliuminis, bet kenkia varis, chromatas, kadmis, manganas, kobaltas ir nikelis.

Mikrokristaloskopinė reakcija. Acto rūgštimi parūgštinto tiriamojo tirpalo lašas sumaišomas ant objektinio stiklelio su $(NH_4)_2Hg(SCN)_4$ tirpalo lašu. Jei yra cinko, pasidaro pro mik-

roskopą matomi (žr. 29 pav.) cinko tetrarodano-merkuroato kristalai. Iš mineraline rūgštimi parūgštintų arba iš labai praskiestų tirpalų išsiskiria netaisyklingų trikampių pavidalo kristalai.

38. MANGANAS

Manganas yra baltas, kietas, rūgštyse tirpstantis metalas:

$$Mn + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2.$$

Dvivalenčio mangano jonai yra silpnai rausvos spalvos. Praskiesti mangano druskų tirpalai — bespalviai. Iš netirpių mangano junginių pažymėtini šie: MnO_2, H_2MnO_3, MnS, $MnNH_4PO_4$, $MnCO_3$, MnC_2O_4 ir $Mn_2[Fe(CN)_6]$.

Oksidatoriai paverčia dvivalentį manganą juodai rudu dioksidu, žaliu manganatu, MnO_4^{2-}, arba violetiniu permanganatu, MnO_4^-:

$$Mn(NO_3)_2 + 2KClO_3 \rightarrow MnO_2 + 2ClO_2 + 2KNO_3;$$
$$Mn^{2+} + O_2 + 2Na_2CO_3 \rightarrow MnO_4^{2-} + 4Na^+ + 2CO_2;$$
$$2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O.$$

Mangano dioksidas tirpsta druskos rūgštyje ir virsta mangano dichloridu:

$$MnO_2 + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O.$$

Manganatus ir permanganatus suardo druskos rūgštis ir paverčia juos mangano dichloridu:

$$MnO_4^{2-} + 8HCl \rightarrow MnCl_2 + 2Cl_2 + 2Cl^- + 4H_2O,$$
$$2MnO_4^- + 16HCl \rightarrow 2MnCl_2 + 5Cl_2 + 2Cl^- + 8H_2O.$$

Reduktoriai šarminėje terpėje redukuoja permanganatus iki manganatų, rūgščioje — iki dvivalenčio mangano, o neutralioje — iki mangano dioksido.

Sausi mangano junginiai, lydomi su soda ir salietra, sudaro žalią manganatą. Kaitinami permanganatai virsta manganato ir mangano dioksido mišiniu.

Šarmai ir amoniakas mangano druskų tirpaluose išskiria baltą hidroksidą, tirpstantį rūgštyse, amoniake ir amonio druskų tirpale:

$$Mn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mn(OH)_2,$$
$$Mn(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O;$$
$$Mn(OH)_2 + 2NH_4^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2NH_4OH.$$

Mangano hidroksidas, oro deguonies veikiamas, oksiduojasi ir virsta aukštesniu, hidratuotu oksidu. Panašiai atsitinka ir su amoniake arba amonio druskose ištirpusiu mangano hidroksidu. Iš tokio tirpalo išsiskiria rudų aukštesniųjų mangano oksidų nuosėdų.

Sieros vandenilis ir amonio sulfidas šarminiame tirpale sudaro rausvą arba žalią sulfidą, tirpstantį rūgštyse:

$$Mn^{2+} + S^{2-} \rightarrow MnS,$$
$$MnS + 2H^{+} \rightarrow Mn^{2+} + H_2S.$$

Rausvasis MnS susidaro kambario temperatūroje, esant mažai amoniako, o virimo temperatūroje — esant dideliam NH_3 pertekliui.

Jei amoniako yra daug, bet mažai amonio chlorido, virimo temperatūroje susidaro žaliasis sulfidas. Esant labai daug amonio chlorido, mangano sulfidas visai nesusidaro.

Karbonatai išskiria nepastovios sudėties baltą oksikarbonatą.

Amonio oksalatas nusodina rausvą MnC_2O_4, tirpstantį mineralinėse rūgštyse, bet netirpstantį acto rūgštyje.

Kalio heksaciano-feroatas išskiria baltas nuosėdas, sunkiai tirpstančias druskos rūgštyje:

$$2Mn^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Mn_2[Fe(CN)_6].$$

Kalio cianidas sudaro baltas cianido nuosėdas, tirpstančias reagento pertekliuje:

$$Mn^{2+} + 2CN^{-} \rightarrow Mn(CN)_2,$$
$$Mn(CN)_2 + 4CN^{-} \rightarrow [Mn(CN)_6]^{4-}.$$

Kalio perjodatas nusodina tamsiai raudonas nuosėdas:

$$Mn^{2+} + 2KJO_4 \rightarrow Mn(JO_4)_2 + 2K^{+}.$$

Labai praskiestuose tirpaluose nuosėdų neišsiskiria, bet tirpalas nusidažo raudona koloidinio mangano perjodato spalva. Jei yra fosforo rūgšties, nuosėdų taip pat nesusidaro, nes manganas oksiduojasi iki permanganato:

$$2Mn^{2+} + 5JO_4^{-} + 3H_2O \rightarrow 2MnO_4^{-} + 5JO_3^{-} + 6H^{+}.$$

Reakcija su švino dioksidu ir azoto rūgštimi. Į mėgintuvėlį įpilama apie 0,5 ml tiriamojo tirpalo arba įdedama kruopelė sau-

sos tiriamosios medžiagos, įberiama apie 0,5 g švino dioksido, pripilama 3—5 ml pusiau praskiestos azoto rūgšties ir 2—3 minutes pavirinama. Jei yra mangano, nusistojęs tirpalas esti raudonai violetinis:

$$2Mn^{2+} + 5PbO_2 + 4H^+ \rightarrow 2MnO_4^- + 5Pb^{2+} + 2H_2O.$$

Kai tiriamojoje medžiagoje esama daug chloridų, reikia imti didesnį azoto rūgšties perteklių, pakartotinai dėti švino dioksido ir ilgai virinti, kad suardąs permanganatą chloridas patsai būtų oksiduotas iki chloro ir išlėktų iš tirpalo:

$$2MnO_4^- + 10Cl^- + 16H^+ \rightarrow 5Cl_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O.$$

Reakcija esti ryški jau nuo 0,02 mg mangano. Dideli chromo, geležies ir nikelio druskų kiekiai paslepia permanganato spalvą. Mangano perteklius taip pat trukdo reakcijai (žr. mangano sulfato reakciją su permanganatu).

Reakcija su bismutatais. Tiriamasis tirpalas parūgštinamas praskiesta azoto rūgštimi, pridedama natrio bismutato, supurtoma ir paliekama stovėti. Jei yra mangano, po kelių minučių tirpalas pasidaro raudonai violetinis:

$$2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 16H^+ \rightarrow 2HMnO_4 + 5Bi^{3+} + 5Na^+ + 7H_2O.$$

Ši reakcija labai jautri, bet jai kenkia chloridai ir bromidai, nes jie suardo permanganatą. Chloridus ir bromidus galima nusodinti sidabro nitratu ir filtrate atlikti reakciją.

Reakcija su persulfatais. Į azoto rūgštimi parūgštintą tiriamąjį tirpalą įpilama koncentruoto amonio persulfato tirpalo, pridedama keli lašai sidabro nitrato tirpalo, pašildoma ir palaukiama. Jei yra bent 0,02 mg mangano 1 ml, tirpalas nusidažo raudonai violetine spalva:

$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \rightarrow 2HMnO_4 + 10SO_4^{2-} + 14H^+.$$

Sidabro nitratas čia veikia kaip katalizatorius. Reakcijai trukdo chloridai, bromidai ir dideli rūgščių kiekiai. Chloridus ir bromidus galima nusodinti sidabro nitratu ir filtrate atlikti reakciją.

Amonio persulfato perteklius neutraliuose mangano druskų tirpaluose virimo temperatūroje išskiria rudų nuosėdų (nesant Ag^+):

$$Mn^{2+} + S_2O_8^{2-} + 3H_2O \rightarrow H_2MnO_3 + 2SO_4^{2-} + 4H^+.$$

Reakcija su kalio chloratu. Į tiriamąjį tirpalą įpilama azoto rūgšties ir sausai išgarinama. Liekanos apipilamos 5 ml koncentruotos azoto rūgšties. Paskui mėgintuvėlis įstatomas į karštą vandenį ir po truputį į jį beriama kalio chlorato miltelių. Jei yra mangano, netrukus atsiranda juodų mangano dioksido nuosėdų:

$$Mn(NO_3)_2 + 2KClO_3 \rightarrow MnO_2 + 2ClO_2 + 2KNO_3.$$

Reakcija yra jautri, ir ji tinka atskirti manganą nuo kitų trečiosios grupės metalų. Reakcijai kenkia sieros rūgštis ir reduktoriai, kurie suardomi azoto rūgštimi.

Negalima tirpalo kaitinti ant liepsnos, nes chloro dioksidas gali smarkiai sprogti.

Reakcija su benzidinu. Tiriamojo tirpalo lašas nulašinamas ant filtravimo popieriaus, kuris palaikomas amoniako garuose. Ant pasidariusio H_2MnO_3 lašinama benzidino acetato tirpalo lašas. Jei yra mangano, dėmė pamėlynuoja.

Lašų reakcija. Ant filtravimo popieriaus nulašinama po lašą HCl ir sidabro nitrato tirpalo. Pasidaręs AgCl plaunamas vandeniu iš kapiliaro, kol dėmė padidėja 2 kartus. Tuomet dedamas tiriamojo tirpalo lašas ir mažytis NaOH tirpalo lašelis. Esąs manganas redukuoja AgCl iki juodo sidabro:

$$Mn^{2+} + 2AgCl + 6OH^- \rightarrow 2Ag + MnO_3^{2-} + 2Cl^- + 3H_2O.$$

Permanganato reakcijos

Permanganatai — tirpūs junginiai. Jų tirpalai yra violetinės spalvos. Visi jie — stiprūs oksidatoriai. Oksiduodami rūgščioje terpėje, permanganatai redukuojasi iki Mn^{2+}, o šarminėje — iki MnO_2 arba iki MnO_4^{2-}.

Sieros vandenilis rūgščiame tirpale blukina permanganatus ir išskiria sieros:

$$2MnO_4^- + 5H_2S + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5S + 8H_2O.$$

Geležies (2) sulfatas rūgščius permanganatų tirpalus redukuoja iki bespalvio dvivalenčio mangano:

$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O.$$

Oksalo rūgštis nublukina rūgščius, šildomus permanganatų tirpalus ir atpalaiduoja anglies dioksidą:

$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O.$$

Kalio jodidas redukuoja permanganatus ir nudažo tirpalą ruda laisvo jodo spalva, pradingstančia nuo tiosulfato:

$$2MnO_4^- + 10J^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5J_2 + 8H_2O,$$
$$J_2 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow 2J^- + S_4O_6^{2-}.$$

Vandenilio peroksidas išblukina rūgščius permanganatų tirpalus:

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2 + 8H_2O.$$

Mangano sulfatas neutraliuose permanganatų tirpaluose išskiria rudai juodą mangano dioksidą:

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightarrow 5MnO_2 + 4H^+.$$

Reakcija su formalinu. Permanganato tirpalas pašarminamas ir įlašinama keli lašai formalino. Permanganatas redukuojasi iki žalio manganato:

$$2MnO_4^- + HCHO + 2OH^- \rightarrow 2MnO_4^{2-} + HCOOH + H_2O.$$

39. KOBALTAS

Kobaltas yra kietas, pilkos spalvos, orui atsparus metalas. Jisai tirpsta azoto rūgštyje:

$$3Co + 8HNO_3 \rightarrow 3Co(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Paprastuose junginiuose kobaltas esti rausvas, dvivalentis jonas. Iš netirpių jo junginių pažymėtini šie: CoO, Co_2O_3, $Co(OH)_2$, CoS, $CoCO_3$, $Co_3(PO_4)_2$, $Co(CN)_2$, CoC_2O_4, $Co_2[Fe(CN)_6]$, $Co_3[Fe(CN)_6]_2$ ir $K_3[Co(NO_2)_6]$.

Šarmai ir amoniakas kobalto druskų tirpaluose iš pradžių išskiria mėlyną oksichloridą, kuris nuo didesnio šarmų kiekio virsta rausvu hidroksidu. Nuosėdos tirpsta rūgštyse, amonio druskų tirpaluose ir amoniake:

$$CoCl_2 + OH^- \rightarrow CoOHCl + Cl^-,$$
$$CoOHCl + OH^- \rightarrow Co(OH)_2 + Cl^-,$$
$$Co(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Co^{2+} + 2H_2O;$$
$$CoOHCl + 6NH_3 \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} + Cl^- + OH^-.$$

Kobalto hidroksidas ir amoniakiniai kobalto druskų tirpalai lengvai oksiduojasi iki trivalenčio kobalto junginių. Šią reakciją sukelia net oro deguonis:

$$4Co(OH)_2 + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Co(OH)_3.$$

Sieros vandenilis ir sulfidai šarminiame tirpale išskiria juodą sulfidą, tirpstantį rūgštyse, kai yra oksidatorių:

$$Co^{2+} + S^{2-} \rightarrow CoS,$$
$$3CoS + 6HCl + 2HNO_3 \rightarrow 3CoCl_2 + 3S + 2NO + 4H_2O;$$
$$CoS + 2HCl + H_2O_2 \rightarrow CoCl_2 + S + 2H_2O.$$

Reakcija su natrio hidrokarbonatu ir bromo vandeniu. Į vieną lašą tiriamojo tirpalo pridedama keli mililitrai prisotinto natrio hidrokarbonato tirpalo ir 1—2 lašai bromo vandens. Jei yra bent 0,025 mg kobalto 10 ml, tirpalas nusidažo žalsvai (nuo natrio trikarbonato-kobaltiato):

$$2CoCl_2 + 12NaHCO_3 + Br_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow 2Na_3[Co(CO_3)_3] + 4NaCl + 2NaBr + 6CO_2 + 6H_2O.$$

Toji reakcija tinka ne tik kobaltui, bet ir nikeliui surasti. Ieškant nikelio, gautąjį žalsvą trikarbonato-kobaltiato tirpalą reikia pašildyti iki virimo. Jei nikelio yra, susidaro melsvai juodų nuosėdų, limpančių prie mėgintuvėlio sienelių (žr. 40 psk.).

Reakcija su alfa nitrozo-beta naftoliu. Tiriamasis tirpalas parūgštinamas druskos rūgštimi, sumaišomas su lygiu alkoholio tūriu, sušildomas ir įpilamas didelis perteklius šviežio alfa nitrozo-beta naftolio prisotinto tirpalo 50% acto rūgštyje. Reagento turi užtekti kobaltui oksiduoti iki trivalenčio ir sudaryti purpurinės spalvos $(C_{10}H_6O \cdot NO)_3Co$ nuosėdas.

Jei yra geležies ar nikelio, reakcija atliekama lašų metodu. Tam tikslui ant filtravimo popieriaus užlašinama po lašą koncentruoto diamonio hidrofosfato ir alfa nitrozo-beta-naftolio tirpalų. Jei yra net 2000 kartų daugiau geležies, negu kobalto, vis tiek susidaro raudona dėmė. Jei dėmė nuo nikelio, tai, suvilgius praskiesta druskos rūgštimi, išnyksta. Mat, rūgštis suardo rusvos spalvos nikelio-naftolio druską.

Fosfatai čia reikalingi bespalviam geležies kompleksui susidaryti.

Reakcija su kalio nitritu. Tiriamasis tirpalas sausai išgarinamas. Liekanos ištirpinamos 5 ml 6 n acto rūgšties, į atšaldytą skaidrų tirpalą įpilama 3 ml 6 n kalio nitrito, suplakama ir palaukiama 15 minučių. Jei yra bent 1 mg kobalto, atsiranda geltonų, kristalinių kalio heksanitro-kobaltiato nuosėdų (žr. 23 psk.).

Acto rūgštis su kalio nitritu atpalaiduoja nitritinę rūgštį, kuri oksiduoja kobaltą iki trivalenčio, o pastarasis sudaro su kalio nitritu netirpias nuosėdas.

Reakcija su kalio rodanatu. Šarminių metalų rodanatai koncentruotuose kobalto druskų tirpaluose sudaro mėlyną tetrarodano kompleksą:

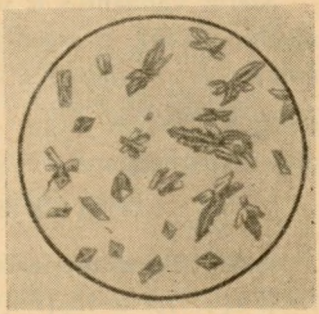
$$Co^{2+} + 4SCN^- \rightarrow [Co(SCN)_4]^{2-}.$$

Skiedžiant tirpalą, kompleksas suyra ir skiedinys įgyja rausvą kobalto jonų spalvą. Tetrarodano-kobaltoato mėlynas kompleksas yra žymiai patvaresnis acetoniniame tirpale. Todėl, pridėjus acetono ir suplakus, jei yra kobalto, mišinys nusidažo mėlyna spalva.

Reakcijai geriau tinka acetonas, prisotintas kalio rodanato. Trivalentė geležis kenkia reakcijai, nes ji su rodanatais duoda raudoną junginį. Tą raudoną spalvą galima panaikinti, pridėjus NaF, NH_4F, oksalo arba fosforo rūgščių, kurios su geležimi (3) sudaro beveik bespalvius kompleksus. Taip pat galima Fe^{3+} redukuoti su $SnCl_2$.

Reakcija su amonio tetrarodanomerkuroatu. Pridėjus reagento, iš tiriamojo tirpalo (jei jame yra kobalto) išsiskiria tamsiai mėlyni kristalai:

$$Co^{2+} + [Hg(SCN)_4]^{2-} \rightarrow$$
$$\rightarrow Co[Hg(SCN)_4].$$



30 pav. $Co[Hg(SCN)_4]$ kristalai

Cinkas, kadmis ir varis taip pat sudaro kristalus. Praskiestuose tirpaluose mėlyni kobalto junginio kristalai ne iš karto tepasidaro. Kristalų susidarymas pagreitinamas, pridėjus porą lašų cinko druskos tirpalo. Trivalentė geležis kenkia reakcijai.

Atliekant šią reakciją mikrokristaloskopiškai, neutralaus ar silpnai rūgštaus tiriamojo tirpalo lašas išgarinamas sausai ant objektinio stiklelio, paskui užlašinamas reagento lašas ir stebima pro mikroskopą. Kobaltas sudaro mėlynus kristalus (žr. 30 pav.). Kai tiriamajame tirpale esti Fe^{3+}, į lašą įdedamas NaF trupinėlis.

40. NIKELIS

Nikelis yra baltas, kietas, atsparus orui metalas. Jisai tirpsta azoto rūgštyje:

$$3Ni + 8HNO_3 \rightarrow 3Ni(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

Nikelio chloridas, sulfatas, nitratas ir acetatas yra tirpūs. Iš netirpių jo junginių pažymėtini šie: NiO, $Ni(OH)_2$, $Ni(OH)_3$, NiS, $NiCO_3$, $Ni(CN)_2$, $Ni_2[Fe(CN)_6]$ ir $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$. Tirpaluose nikelis esti žalias, dvivalentis jonas.

Šarmai, amoniakas ir karbonatai nikelio druskų tirpaluose nusodina šviesiai žalias nuosėdas, tirpstančias rūgštyse, amoniake ir amonio druskų tirpaluose:

$$Ni^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ni(OH)_2, \quad Ni(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Ni^{2+} + 2H_2O,$$
$$Ni(OH)_2 + 6NH_3 \rightarrow [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^-.$$

Sieros vandenilis ir sulfidai šarminėje terpėje išskiria juodą nikelio sulfidą, tirpstantį koncentruotose rūgštyse. Esant oksidatorių, pvz. vandenilio peroksido, azoto rūgšties, NiS tirpsta ir praskiestose rūgštyse:

$$Ni^{2+} + S^{2-} \rightarrow NiS, \quad NiS + 2HCl + H_2O_2 \rightarrow NiCl_2 + S + 2H_2O;$$
$$3NiS + 6HCl + 2HNO_3 \rightarrow 3NiCl_2 + 3S + 2NO + 4H_2O.$$

Kalio heksaciano-feriatai ir feroatai išskiria žalsvai geltonas $Ni_2[Fe(CN)_6]$ ir $Ni_3[Fe(CN)_6]_2$ nuosėdas.

Natrio arsenitas ir arsenatas išskiria žalias $Ni_3(AsO_3)_2$ ir $Ni_3(AsO_4)_2$ nuosėdas.

Reakcija su natrio hidrokarbonatu ir bromo vandeniu. Lašas tiriamojo tirpalo apipilama dideliu kiekiu prisotinto natrio hidrokarbonato tirpalo, pridedama pora lašų bromo vandens ir pašil-

doma. Jei yra bent 0,02 mg nikelio 10 ml tirpalo, išsiskiria mėlynai juodų nikelio (3) hidroksido nuosėdų:

$$2NiCl_2+6NaHCO_3+Br_2 \rightarrow 2Ni(OH)_3+4NaCl+2NaBr+6CO_2.$$

Šia reakcija galima rasti ir kobaltą (žr. 39 psk.).

Čiugajevo reakcija. Neutralus arba amoniakinis nikelio druskos tirpalas su alkoholiniu dimetilglioksimo tirpalu išskiria raudonas nuosėdas:

$$NiCl_2+2NH_3+2(CH_3)_2C_2(NOH)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow [(CH_3)_2C_2N_2O_2H]_2Ni+2NH_4Cl.$$

Kobaltas nudažo tirpalą rausvai geltona, o geležis (2) — raudona spalva. Jei yra kobalto ar geležies, reakcija atliekama taip: tirpalas pašarminamas amoniaku, įpilama vandenilio peroksido ir pavirinama. Kobaltas čia sudaro patvarų amoniakinį kompleksą. Atitinkamas nikelio kompleksas nepatvarus. Geležis išsiskiria kaip hidroksidas.

Geležies hidroksido nuosėdos nufiltruojamos, o filtratas pavirinamas, kad suirtų vandenilio peroksido perteklius. Tuomet, pridėjus lygų tūrį 1% dimetilglioksimo alkoholinio tirpalo, išsiskiria (per 10 minučių) raudonos nuosėdos (jei 10 ml tirpalo yra per 0,04 mg nikelio).

Turint mažai tiriamojo tirpalo, ši reakcija atliekama, ant filtravimo popierėlio lašinant pakaitomis tiriamąjį tirpalą ir dimetilglioksimą. Jei yra nikelio, gaunama rusva dėmė.

Kai tiriamajame tirpale esti geležies ir kobalto, lašų reakcija atliekama ant filtravimo popierėlio, impregnuoto diamonio hidrofosfato tirpalu. Geležis ir kobaltas sudaro su fosfatu kompleksus, nekenkiančius nikelio reakcijai.

41. BERILIS

Berilis yra baltas, lengvas, kietas ir kalus metalas, tirpstąs rūgštyse ir šarmuose:

$$Be+2H^+ \longrightarrow Be^{2+}+H_2; \quad Be+2OH^- \longrightarrow BeO_2^{2-}+H_2.$$

Ir berilio, ir beriliato jonai yra bespalviai. Berilio chloridas, nitratas ir sulfatas tirpūs. Iš netirpių berilio junginių pažymėtini šie: BeO, $Be(OH)_2$, $BeCO_3 \cdot Be(OH)_2$, $Na_2[BeF_4]$, $BeNH_4PO_4$ ir $Be_4O(CH_3COO)_6$.

Berilio druskos atskiriamos nuo aliuminio druskų, panaudojant $BeCl_2$ tirpumą eteryje arba berilio oksiacetato tirpumą chloroforme.

Amoniakas ir amonio sulfidas sudaro baltas nuosėdas, beveik netirpstančias reagento pertekliuje, bet tirpstančias rūgštyse:

$$Be^{2+} + (NH_4)_2S + 2H_2O \longrightarrow Be(OH)_2 + H_2S + 2NH_4^+.$$

Šarmai ir karbonatai išskiria baltas nuosėdas, tirpstančias reagentų pertekliuje ir rūgštyse:

$$Be^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Be(OH)_2;$$
$$2Be^{2+} + 2CO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow BeCO_3 \cdot Be(OH)_2 + CO_2;$$
$$Be(OH)_2 + 2OH^- \longrightarrow BeO_2^{2-} + 2H_2O;$$
$$Be(OH)_2 + 2H^+ \longrightarrow Be^{2+} + 2H_2O.$$

Reakcija su diamonio hidrofosfatu. Tiriamasis tirpalas parūgštinamas druskos rūgštimi, įpilama diamonio hidrofosfato, pašildoma, neutralizuojama amoniaku, dar kartą pašildoma ir paliekama stovėti. Jei yra berilio, susidaro kristalinės, baltos nuosėdos:

$$Be^{2+} + (NH_4)_2HPO_4 \longrightarrow NH_4BePO_4 + NH_4^+ + H^+.$$

Difenilkarbazido alkoholinis tirpalas nudažo berilio druskų tirpalus tamsiai geltonai.

Reakcija su chinalizarinu. 30 ml 0,05% alkoholinio chinalizarino tirpalo sumaišoma su 5 lašais 10% etileno diamino tirpalo. Į mišinį pridėjus berilio druskų tirpalo, violetinė mišinio spalva virsta mėlyna.

Reakcija su naftazarinu. 30 lašų 0,03% alkoholinio naftazarino tirpalo sumaišoma su 5 lašais 10% etileno diamino tirpalo. Skiedžiant tirpalą, violetinė spalva virsta mėlyna, o esant berilio druskų,— raudonai violetine. Magnis ir aliuminis šiai reakcijai kenkia.

42. TITANAS

Titanas yra pilkos spalvos, kietas ir trapus metalas. Jisai tirpsta azoto bei druskos rūgščių mišinyje, HF rūgštyje ir sudaro keturvalentį, bespalvį joną. Stiprūs reduktoriai redukuoja keturvalentį titaną iki mėlyno trivalenčio, kurį net oro deguonis oksiduoja iki keturvalenčio. Todėl kokybinėje analizėje tėra Ti^{4+}. Titano druskos labai lengvai hidrolizuojasi. Hidrolizės išvengiama, tirpinant druskas parūgštintame vandenyje. Iš netirpių titano junginių pažymėtini šie: TiO_2, $Ti(OH)_4$, H_2TiO_3, fosfatas, oksalatas ir heksaciano-feriatai bei feroatai. Titano dioksidas (kaip Al_2O_3) paverčiamas tirpiu sulfatu, tik jį lydant su hidrosulfatais (žr. 34 psk.). Didelę reikšmę turi kompleksinės titanilo rūgštys, pvz. $H_2[TiO(SO_4)_2]$.

Šarmai, karbonatai, amoniakas ir amonio sulfidas išskiria baltas nuosėdas:

$$TiCl_4 + 4OH^- \longrightarrow Ti(OH)_4 + 4Cl^-,$$
$$TiCl_4 + 2CO_3^{2-} + 2H_2O \longrightarrow Ti(OH)_4 + 4Cl^- + 2CO_2,$$
$$TiCl_4 + 2(NH_4)_2S + 4H_2O \longrightarrow Ti(OH)_4 + 2H_2S + 4NH_4Cl.$$

Ką tik susidaręs titano ortohidroksidas lengvai tirpsta rūgštyse. Virimo temperatūroje greitai, o kambario temperatūroje pamažu jis dehidratuojasi ir virsta sunkiau tirpiu metahidroksidu.

Vandenilio peroksidas rūgščius tirpalus nudažo geltona ar oranžine titano peroksido darinių spalva:

$$H_2[TiO(SO_4)_2] + H_2O_2 \longrightarrow H_2[TiO_2(SO_4)_2] + H_2O.$$

Ši reakcija pavyksta, jei 10 ml tirpalo yra per 0,1 mg titano. Volframas, chromas, molibdenas ir vanadis paslepia titano junginių spalvą, o fluoro vandenilis suardo spalvotus titano junginius.

Cinkas, aliuminis ir magnis druskos rūgštimi parūgštintus tirpalus nudažo violetine trivalenčio titano jonų spalva:

$$2Ti^{4+} + Zn \longrightarrow 2Ti^{3+} + Zn^{2+}.$$

Kalio heksaciano-feroatas išskiria rudas, o **feriatas** — geltonas nuosėdas:

$$Ti^{4+} + K_4[Fe(CN)_6] \longrightarrow Ti[Fe(CN)_6] + 4K^+,$$
$$3Ti^{4+} + 4K_3[Fe(CN)_6] \longrightarrow Ti_3[Fe(CN)_6]_4 + 12K^+.$$

Kupferonas rūgščiuose tirpaluose sudaro geltonas nuosėdas:

$$Ti^{4+} + 4C_6H_5N_2O_2NH_4 \longrightarrow (C_6H_5N_2O_2)_4Ti + 4NH_4^+.$$

Pirokatechinas silpnai rūgščius tirpalus nudažo geltonai:

$$Ti^{4+} + 3C_6H_4(OH)_2 \longrightarrow H_2[C_6H_4O_2 \cdot Ti(O_2C_6H_4)_2] + 4H^+.$$

Reakcija su salicilo rūgštimi. Truputis tiriamosios medžiagos sulydoma platininės vielos kilpelėje su kalio hidrosulfatu. Gautasis perlas sutrinamas ir suvilgomas salicilo rūgšties tirpalu koncentruotoje sieros rūgštyje. Jei yra titano, tirpalas nusidažo raudonai.

Ortooksichinolinas rūgščiuose tirpaluose išskiria $TiO(C_9H_6ON)_2 \cdot 2H_2O$ nuosėdas. Pridėjus maloninės rūgšties, aliuminis lieka tirpale ir nebekenkia titano reakcijai.

Dioksimaleino rūgštis, COOH(OH)C : C(OH)COOH, labai praskiestus titano druskų tirpalus nudažo rudai raudona, o koncentruotus — ruda spalva, atsparia mineralinėms rūgštims, išskyrus HF.

Chromotropo rūgštis sieros ar druskos rūgštimi parūgštintus titano druskų tirpalus nudažo rudai raudona spalva. Reakcijai kenkia Fe^{3+}, bet jį galima redukuoti trupučiu $SnCl_2$.

43. CIRKONIS

Cirkonis yra pilkas, minkštas, kalus metalas. Jisai tirpsta rūgštyse:

$$Zr + 6HF \longrightarrow H_2[ZrF_6] + 2H_2;$$
$$3Zr + 4HNO_3 + 12HCl \longrightarrow 3ZrCl_4 + 4NO + 8H_2O;$$
$$Zr + 4H_2SO_4 \longrightarrow Zr(SO_4)_2 + 2SO_2 + 4H_2O;$$
$$Zr(SO_4)_2 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2[Zr(SO_4)_3].$$

Tirpaluose cirkonis esti keturvalentis bespalvis jonas. Dvivalentis cirkonilo jonas, cirkonato ir kompleksinis anijonas analizėje neaptinkami. Iš tirpių cirkonio druskų pažymėtinos yra chloridas, bromidas, sulfatas, nitratas ir kompleksinės cirkonilo oksalo, vyno ir sieros rūgšties druskos. Rūgštyse netirpus cirkonio dioksidas, lydomas su hidrosulfatais, hidrofluoridais ir šarmais (žr. 146 psk.), virsta tirpiais junginiais. Iš netirpių cirkonio junginių pažymėtini šie: ZrO_2, $Zr(OH)_4$, fluoridas, fosfatas, heksaciano-feroatas ir daugelis organinių druskų. Ir cirkonio druskos, ir cirkonatai lengvai hidrolizuojasi:

$$ZrCl_4 + H_2O \longrightarrow ZrOCl_2 + 2HCl;$$
$$K_2ZrO_3 + 2H_2O \longrightarrow ZrO(OH)_2 + 2KOH.$$

Šarmai, amoniakas ir amonio sulfidas cirkonio druskų tirpaluose išskiria baltas nuosėdas, netirpstančias reagentų pertekliuje:

$$Zr^{4+} + 4OH^- \longrightarrow Zr(OH)_4,$$
$$Zr^{4+} + 2(NH_4)_2S + 4H_2O \longrightarrow Zr(OH)_4 + 2H_2S + 4NH_4^+.$$

Jei yra vyno rūgšties, susidaro ne cirkonio hidroksidas, bet atitinkami kompleksai:

$$Zr^{4+} + 2C_4H_4O_6^{2-} + H_2O \longrightarrow [ZrO(C_4H_4O_6)_2]^{2-} + 2H^+.$$

Amonio, natrio ir kalio karbonatai, pamažu dedami į tirpalą, išskiria baltų, kuokštuotų oksikarbonato nuosėdų, tirpstančių reagento pertekliuje; o tokį tirpalą pavirinus, atsiranda hidroksido nuosėdų.

Oksalatai sudaro baltų nuosėdų, tirpstančių reagento pertekliuje:

$$Zr^{4+} + C_2O_4^{2-} + H_2O \longrightarrow ZrO \cdot C_2O_4 + 2H^+,$$
$$ZrO \cdot C_2O_4 + C_2O_4^{2-} \longrightarrow [ZrO(C_2O_4)_2]^{2-}.$$

Kalio sulfato koncentruotas tirpalas iš lėto nusodina cirkonį kaip dvigubą netirpų sulfatą:

$$Zr^{4+} + 3K_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 \cdot Zr(SO_4)_2 + 4K^+.$$

Kupferonas pilnai nusodina cirkonį baltų nuosėdų pavidalu, kai sieros rūgšties sudaro 5—10% tirpalo tūrio.

Natrio acetatas ir natrio tiosulfatas virimo temperatūroje išskiria baltas nuosėdas:

$$Zr^{4+} + 2S_2O_3^{2-} + 2H_2O \longrightarrow Zr(OH)_4 + 2S + 2SO_2,$$
$$Zr^{4+} + 4CH_3COO^- + H_2O \longrightarrow ZrO(CH_3COO)_2 + 2CH_3COOH.$$

Reakcija su fosfatais. Tiriamasis tirpalas išgarinamas beveik sausai, įpilama 2 ml koncentruotos sieros rūgšties ir kaitinama, kol ima lėkti sieros rūgšties garai. Kai atausta, įpilama 5 ml vandens ir, jei yra nuosėdų, perfiltruojama. Į skaidrų tirpalą įpilama 10 ml 3% vandenilio peroksido ir 10 ml 1 n dinatrio hidrofosfato. Jei yra cirkonio, atsiranda baltų nuosėdų:

$$Zr^{4+} + 2HPO_4^{2-} \longrightarrow Zr(HPO_4)_2.$$

Ši reakcija labai būdinga cirkoniui. Kiti jonai jai nekenkia.

Kurkumos popierėlis nuo druskos rūgštimi parūgštintų cirkonio druskų tirpalų nusidažo raudonai oranžine spalva, kuri pasidaro ypač ryški, popierėlį išdžiovinus. Reakcijai kenkia titanas (4), geležis (3) ir dideli boro rūgšties kiekiai.

44. VANADIS

Vanadis yra pilkos spalvos, kietas metalas. Jisai tirpsta koncentruotose sieros, azoto ir HF rūgštyse. Kaitinamas ore, smulkus vanadis tampa raudonai oranžiniu pentoksidu, kuris, lydomas su soda ar šarmais, pavirsta įvairios sudėties vanadatais ir vanadilo druskomis (tirpinant rūgštyse):

$$4V+5O_2 \longrightarrow 2V_2O_5,$$
$$V_2O_5+Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaVO_3+CO_2;$$
$$V_2O_5+H_2SO_4 \longrightarrow (VO_2)_2SO_4+H_2O.$$

Analizėje dažniausiai randami vanadatai, nes kitokio valentingumo vanadžio junginiai nėra patvarūs.

Rūgštys, priklausomai nuo pridėto jų kiekio, nudažo vanadatų tirpalus geltona ar raudona spalva. Iš pradžių pasidaro kondensuotų vanadatų. Pilant rūgšties daugiau, gaunamas koloidinis, hidratuotas, raudonas vanadžio pentoksidas, o dar didesni rūgščių kiekiai sudaro geltonų oksidruskų:

$$6NaVO_3+3HCl \longrightarrow Na_3HV_6O_{17}+3NaCl+H_2O,$$
$$Na_3HV_6O_{17}+3HCl \longrightarrow 3V_2O_5+3NaCl+2H_2O,$$
$$V_2O_5+2HCl \longrightarrow 2VO_2Cl+H_2O.$$

Sieros vandenilis rūgščiame tirpale neišskiria nuosėdų, bet redukuoja vanadį ir nudažo tirpalą mėlynai:

$$2HVO_3+H_2S+4HCl \longrightarrow V_2O_2Cl_4+S+4H_2O.$$

Amonio sulfidas sunkiai teišskiria nuosėdų, nes pasidarę vanadžio sulfidai sudaro zolius arba tirpias tiodruskas:

$$2NaVO_3+6(NH_4)_2S \longrightarrow V_2S_5+Na_2S+12NH_3+6H_2O,$$

$$V_2S_5+3(NH_4)_2S \longrightarrow 2(NH_4)_3VS_4.$$

Rūgštys suardo tiovanadatus, bet sulfido teišskiria dalį.

Reduktoriai, kaip alkoholis, oksalo rūgštis, sieros dioksidas, bromo vandenilis ir kiti, parūgštintuose vanadatų ir kitų vanadžio junginių tirpaluose sudaro mėlynos spalvos keturvalenčio vanadžio junginių.

Kalio jodidas su druskos rūgštimi redukuoja vanadatus iki žalių trivalenčio vanadžio junginių:

$$NaVO_3+2KJ+6HCl \longrightarrow VCl_3+J_2+2KCl+NaCl+3H_2O.$$

Aliuminis ar cinkas rūgščiame tirpale ilgainiui redukuoja vanadatus iki violetinių dvivalenčio vanadžio junginių:

$$2NaVO_3+3Zn+12HCl \longrightarrow 2VCl_2+3ZnCl_2+2NaCl+6H_2O.$$

Reakcija su amonio chloridu. Į tiriamąjį tirpalą įpilama azoto rūgšties, sausai išgarinama, pridedama 5 ml 1 n amoniako ir perfiltruojama. Filtratą sausai išgarinus, įpilama 1—2 ml 1 n amoniako, prisotinto NH_4Cl. Paskui supilama į mėgintuvėlį ir laikoma keletą valandų, kartkartėmis pamaišant. Jei yra vanadžio, atsiranda baltų kristalinių NH_4VO_3 nuosėdų, prilipusių prie mėgintuvėlio sienelių. Šia reakcija randama per 0,3 mg vanadžio.

Reakcija su vandenilio peroksidu. Į tiriamąjį tirpalą įpilama azoto rūgšties ir beveik sausai garinama, kad susioksiduotų vanadžio junginiai. Liekanos apipilamos 15—20% sieros rūgštimi ir užvirinamos. Kai ataušta, pridedama 1 ml 3% vandenilio peroksido. Jei yra vanadžio, atsiranda oranžinė spalva, blunkanti nuo vandenilio peroksido pertekliaus. Reakcija pavyksta, jei vanadžio koncentracija yra didesnė kaip 1 : 160 000. Titano, chromo ir geležies druskos paslepia spalvą. Titano spalva panaikinama fluoridais, geležies — fosforo rūgštimi, o chromo perrūgštis išekstrahuojama eteriu.

Strichnino sulfatas, pridėtas į vanadžio pentoksido tirpalą sieros rūgštyje, nudažo mėlynai violetine spalva, virstančia rausva. Ši reakcija yra jautri.

Kupferonas sieros rūgštimi parūgštintuose, praskiestuose tirpaluose išskiria geltonai žalias nuosėdas.

Benzidino acetatas acto rūgštimi parūgštintuose vanadatų tirpaluose nusidažo mėlynai. Chromatai šiai reakcijai kenkia.

Lašų reakcija. Tiriamasis tirpalas pagarinamas su azoto rūgštimi, kad vanadis susioksiduotų iki penkiavalenčio. Ant filtravimo popieriaus užlašinamas lašas anilino tirpalo koncentruotoje druskos rūgštyje ir paskui — paruošto tiriamojo tirpalo lašas. Jei yra vanadžio, visa dėmė ar tik jos kraštai nusidažo mėlyna ar juodai žalia spalva. Reakcija pavyksta jau su 0,006 mg vanadžio. Katijonai nekenkia šiai reakcijai, bet kenkia oksiduojantieji anijonai — chloratas, permanganatas, chromatas ir kiti. Oksiduojančius anijonus galima suardyti, tiriamąjį tirpalą virinant su druskos rūgštimi.

45. URANAS

Uranas yra baltas, kalus, rūgštyse tirpstąs metalas:

$$U+4HCl \longrightarrow UCl_4+2H_2;$$

$$U+4HNO_3 \longrightarrow UO_2(NO_3)_2+2NO+2H_2O.$$

Kaitinamas ore, uranas virsta rudai juodu dioksidu. Dar yra žinomas plytos raudonumo trioksidas, UO_3, ir žalsvas, mišrus oksidas, U_3O_8. Virinamas vandenyje, trioksidas virsta geltonai oranžine urano rūgštimi:

$$UO_3+H_2O \longrightarrow H_2UO_4.$$

Iš kitų urano junginių paminėtini: diurano rūgštis, netirpūs kalio bei amonio diuranatai, urano oksidai, $UO_2(OH)_2$, UO_2S, uranilo fosfatas bei heksaciano-feroatas.

Keturvalentis uranas yra žalios spalvos. Būdamas stiprus reduktorius, jis lengvai oksiduojasi ir analizėje jo beveik nepasitaiko. Dažniausiai ana-

lizėje yra randamas šešiavalentis uranas, ypač uranilas. Jo reakcijos labai primena magnio jono reakcijas. Uranilo druskų vandeniniuose tirpaluose nusistovi pusiausvyra:

$$2UO_2^{2+} + 3H_2O \longrightarrow U_2O_7^{2-} + 6H^+.$$

Rūgštys stumia pusiausvyrą kairėn, o šarmai — dešinėn, todėl rūgščiuose tirpaluose vyrauja uranilo, o šarminiuose — diuranato jonai.

Kalio hidroksidas ar amoniakas uranilo druskų tirpaluose išskiria geltoną kalio ar amonio diuranatą, netirpstantį reagento pertekliuje, bet tirpstantį amonio karbonate:

$$2UO_2^{2+} + 6KOH \longrightarrow K_2U_2O_7 + 4K^+ + 3H_2O;$$
$$(NH_4)_2U_2O_7 + 6(NH_4)_2CO_3 + 3H_2O \longrightarrow 2(NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3] + 6NH_4OH.$$

Amonio sulfidas išskiria tamsiai rudas nuosėdas, netirpstančias šarmuose ir amoniake, bet tirpstančias rūgštyse ir amonio karbonate:

$$UO_2^{2+} + (NH_4)_2S \longrightarrow UO_2S + 2NH_4^+,$$
$$UO_2S + 3(NH_4)_2CO_3 \longrightarrow (NH_4)_4[UO_2(CO_3)_3] + (NH_4)_2S.$$

Sausas natrio peroksidas, po truputį beriamas į uranilo druskos tirpalą, sudaro geltoną natrio peruranatą, o kai 20 ml skysčio esti daugiau kaip 5 mg urano, tirpalas įgauna raudoną spalvą.

Metalai parūgštintame tirpale redukuoja uranilo druskas iki žalių urano (4) druskų.

Dinatrio hidrofosfatas išskiria gelsvas nuosėdas, tirpstančias mineralinėse rūgštyse, bet netirpstančias acto rūgštyje; jei yra amonio acetato, susidaro mišri druska:

$$UO_2^{2+} + HPO_4^{2-} \longrightarrow UO_2HPO_4,$$
$$UO_2^{2+} + HPO_4^{2-} + CH_3COONH_4 \longrightarrow UO_2NH_4PO_4 + CH_3COOH.$$

Kalio heksaciano-feroatas neutraliuose tirpaluose nusodina raudonai rudas nuosėdas, tirpstančias acto rūgštyje ir amonio karbonate:

$$2UO_2^{2+} + [Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow (UO_2)_2[Fe(CN)_6].$$

Apipiltos nuosėdos kalio šarmais arba amoniaku pavirsta geltonu diuranatu:

$$(UO_2)_2[Fe(CN)_6] + 6KOH \longrightarrow K_2U_2O_7 + K_4[Fe(CN)_6] + 3H_2O.$$

Kupferonas nenusodina uranilo, bet nusodina keturvalentį uraną. Kupferonu patogu atskirti uranilą nuo aliuminio, chromo, titano, geležies, mangano ir vanadžio.

Mikrokristaloskopinė reakcija. Truputį acto rūgštimi parūgštintas tiriamojo tirpalo lašas beveik sausai išgarinamas ant stiklelio ir užlašinamas prisotinto natrio acetato lašas. Jei yra uranilo, iškrenta oktaedrų pavidalo $NaUO_2(CH_3COO)_3$ kristalai. Šia reakcija galima rasti dar 0,6 gamos uranilo. Mineralinės rūgštys kenkia reakcijai, todėl jos pašalinamos, garinant arba neutralizuojant amonio acetatu (žr. 22 psk., 16 pav.).

Reakcija su natrio salicilatu. Į praskiestą tiriamąjį tirpalą įpilama 10% natrio acetato ir prisotinto natrio salicilato tirpalo. Jei yra uranilo, tirpalas nusidažo raudonai oranžine $UO_2(HO \cdot C_6H_4 \cdot COO)_2$ spalva. Reakcijai kenkia cianido, fluorido, fosfato, geležies ir titano jonai.

Etileno diaminas uranilo druskų tirpaluose išskiria geltonas, kristalines nuosėdas, tirpstančias reagento pertekliuje.

Kurkumos popierėlis, suvilgytas silpnai parūgštintu uranilo druskos tirpalu, nusidažo ruda spalva, tamsėjančia nuo sodos tirpalo.

46. TORIS

Toris tirpsta rūgštyse, virsdamas keturvalenčiu, bespalviu jonu.

Šarmai, amoniakas ir amonio sulfidas torio druskų tirpaluose išskiria baltą hidroksidą, netirpstantį reagento pertekliuje, bet tirpstantį rūgštyse:

$$Th^{4+} + 4OH^- \longrightarrow Th(OH)_4;$$
$$Th^{4+} + 2(NH_4)_2S + 4H_2O \longrightarrow Th(OH)_4 + 2H_2S + 4NH_4^+.$$

Šarminių metalų ir amonio karbonatai išskiria baltą karbonatą, tirpstantį reagento pertekliuje. Toksai tirpalas šildomas susidrumsčia, o ataušintas vėl tampa skaidrus.

Kalio sulfatas iš pradžių tik sudrumsčia tirpalą, bet su laiku susidaro nuosėdos, virstančios smulkiais kristaliukais:

$$Th^{4+} + 4K_2SO_4 + 2H_2O \longrightarrow K_4[Th(SO_4)_4] \cdot 2H_2O + 4K^+.$$

Oksalo rūgštis nelabai rūgščiuose tirpaluose išskiria baltą, kristalinį oksalatą, mažai tetirpstantį praskiestose rūgštyse.

Fluoro vandenilis praskiestuose tirpaluose nusodina didelio tūrio nuosėdų, netirpstančių reagento pertekliuje:

$$Th^{4+} + 4F^- + 4H_2O \longrightarrow ThF_4 \cdot 4H_2O.$$

Vandenilio peroksidas silpnai rūgščiuose tirpaluose išskiria baltą peroksihidratą, tirpstantį rūgštyse.

Kalio jodatas išskiria baltas $Th(JO_3)_4$ nuosėdas iš torio druskų tirpalų net tada, kai koncentruota azoto rūgštis sudaro pusę tirpalo tūrio. Reakcija labai jautri. Jai kenkia chloridai, cirkonis ir ceris.

47. CERIS

Ceris lengvai tirpsta rūgštyse, sudarydamas trivalenčio ir keturvalenčio metalo junginius. Trivalenčio cerio junginiai yra bespalviai, o keturvalenčio — geltonai oranžiniai. Cerio dioksidas ir kai kurie jo mineralai sunkiai suardomi, bet dauguma to metalo junginių tirpsta rūgštyse. Cerio dioksidas ištirpsta rūgštyse, pridėjus reduktorių.

Trivalentis ceris

Šarmai, amoniakas ir amonio sulfidas trivalenčio cerio druskų tirpaluose išskiria baltas, reagento pertekliuje netirpstančias, bet rūgštyse tirpstančias nuosėdas:

$$Ce^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Ce(OH)_3,$$

$$2Ce^{3+} + 3(NH_4)_2S + 6H_2O \longrightarrow 2Ce(OH)_3 + 3H_2S + 6NH_4^+.$$

Oksidatoriai ir net oro deguonis oksiduoja cerio (3) hidroksidą. Dėl to ore laikomos nuosėdos tampa geltonos.

Amonio ir šarminių metalų karbonatai ir oksalatai sudaro baltas karbonatų ar oksalatų nuosėdas, tirpstančias rūgštyse.

Fluoro vandenilis neutraliuose ar silpnai rūgščiuose tirpaluose nusodina baltas nuosėdas, netirpstančias reagento pertekliuje.

Fosfomolibdeno rūgšties reakcija. Porceliano lėkštelėje į tiriamojo tirpalo lašą įlašinama po lašą prisotinto reagento tirpalo ir 40% NaOH tirpalo. Jei yra trivalenčio cerio, atsiranda molibdeno mėlynojo spalva. Reakcija pavyksta, esant bent 0,5 gamos cerio.

Benzidino reakcija. Ant filtravimo popieriaus užlašinamas tiriamojo tirpalo lašas, o šalia — šarmų tirpalo lašas. Susisiekusios dėmės suvilgomos benzidino tirpalu acto rūgštyje. Jei yra cerio, atsiranda mėlyna spalva.

Vandenilio peroksido reakcija. Į neutralų tirpalą pridedama 30% vandenilio peroksido ir kieto chinino chlorido. Jei yra cerio, tirpalas nusidažo geltona ar raudonai geltona spalva. Toris ir cirkonis kenkia reakcijai, o titanas mažina jos jautrumą.

Keturvalentis ceris

Šarmai ir amoniakas keturvalenčio cerio druskų tirpaluose išskiria geltoną hidroksidą, tirpstantį druskos rūgštyje:

$$Ce^{4+} + 4OH^- \longrightarrow Ce(OH)_4,$$

$$2Ce(OH)_4 + 8H^+ + 2Cl^- \longrightarrow 2Ce^{3+} + Cl_2 + 8H_2O.$$

Vandenilio peroksidas redukuoja keturvalentį cerį iki trivalenčio:

$$2Ce^{4+} + H_2O_2 \longrightarrow 2Ce^{3+} + 2H^+ + O_2.$$

Amonio nitratas koncentruotame cerio (4) nitrato tirpale išskiria dvigubą nitratą:

$$Ce(NO_3)_4 + 2NH_4NO_3 \longrightarrow Ce(NH_4)_2(NO_3)_6.$$

48. LANTANAS

Tirpaluose lantanas esti bespalvis, trivalentis jonas. Jo sulfatas mažai tetirpsta vandenyje.

Amoniakas, šarmai, sulfidai ir karbonatai lantano druskų tirpale išskiria baltas nuosėdas. Amoniako, šarmų ir sulfidų išskirtas $La(OH)_3$ rodo šarminę reakciją.

Oksalo rūgštis nusodina baltas nuosėdas, netirpstančias reagento pertekliuje ir oksalatuose.

Kalio sulfatas sudaro baltą, kristalinį $La_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$, netirpstantį koncentruotame kalio sulfato tirpale.

Fluoro vandenilis išskiria baltą $LaF_3 \cdot 3H_2O$, netirpstantį praskiestose rūgštyse.

Jodo reakcija. Tiriamasis tirpalas parūgštinamas acto rūgštimi ir pašarminamas amoniaku. Išsiskyręs hidroksidas nufiltruojamas, perplaunamas vandeniu ir apibarstomas jodo kristaliukais, kurie nudažo nuosėdas mėlynai. Tomis sąlygomis prazeodimio hidroksidas nusidažo violetine, o cerio hidroksidas, oksiduodamasis ore, nusidažo melsvai pilka spalva.

Lantano hidroksido mėlyna spalva pradingsta nuo rūgščių ir šarmų.

49. ITRIS

Tirpaluose itris yra bespalvis, trivalentis jonas. Jisai, kaip ir terbis, erbis, gadolinis, iterbis ir skandis, užima tarpinę padėtį tarp šarminių žemės metalų ir aliuminio.

Amoniakas, amonio sulfidas ir šarmai itrio druskų tirpale nusodina baltą $Y(OH)_3$, netirpstantį reagentų pertekliuje. Jei yra tirpale vyno rūgšties, amoniakas ir amonio sulfidas nenusodina $Y(OH)_3$.

Amonio karbonatas išskiria baltas nuosėdas, tirpstančias reagento pertekliuje.

Oksalo rūgštis sudaro baltas nuosėdas, netirpstančias reagento pertekliuje, sunkiai tirpstančias HCl ir gerokai tirpstančias amonio oksalato tirpale.

Kalio sulfatas išskiria dvigubo sulfato nuosėdas, tirpstančias reagento pertekliuje.

Fluoro vandenilis nusodina YF_3, netirpstantį reagento pertekliuje.

50. GALIS

Galis yra baltas, kietas, rūgštyse, šarmuose ir amoniake tirpstantis metalas. Dvivalenčio galio junginiai nepatvarūs, todėl tirpaluose tėra bespalvių, trivalenčių galio jonų.

Amoniakas ir šarmai galio druskų tirpale nusodina baltą $Ga(OH)_3$, tirpstantį reagentų pertekliuje:

$$Ga^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Ga(OH)_3, \quad Ga(OH)_3 + OH^- \longrightarrow GaO_2^- + 2H_2O.$$

Natrio hidrosulfitas virimo temperatūroje nusodina baltą galio hidroksidą.

Eteris išekstrahuoja iš tirpalo $GaCl_3$ (drauge su atitinkamais geležies ir talio chloridais).

Kalio heksaciano-feroatas praskiestame rūgščiame tirpale išskiria melsvai baltas nuosėdas.

Reakcija su alizarinu. Į tiriamąjį tirpalą įlašinama keli lašai alkoholinio alizarino tirpalo, lašas amoniako ir truputis amonio chlorido. Gautasis mišinys suplakamas su eteriu. Jei yra galio, skysčių susidurime atsiranda rausva spalva. Ribinė koncentracija 1 : 2 000 000. Aliuminis ir indis rodo tokią pat reakciją.

51. INDIS

Indis yra baltas, minkštas, kalus, rūgštyse tirpstąs metalas. Tirpaluose jis esti bespalvis, trivalentis jonas. Indžio junginiai nudažo liepsną melsvai violetine spalva.

Amoniakas ir šarmai indžio druskų tirpale išskiria baltą $In(OH)_3$, tirpstantį šarmuose.

Karbonatai išskiria baltą $In_2(CO_3)_3$, kuris tirpsta šaltame amonio karbonato tirpale.

Sieros vandenilis silpnai rūgščiuose tirpaluose sudaro geltoną, o **amonio sulfidas** — baltą indžio sulfidą. Geltonasis indžio sulfidas, virinamas amonio polisulfido tirpale, virsta baltu.

Kalio heksaciano-feroatas nusodina baltas nuosėdas.

Cinkas išstumia indį iš jo druskų tirpalų blizgančių kuokštų pavidalu.

Lašų reakcija. Filtravimo popierius sumirkomas alkoholiniu alizarino tirpalu. Paskui išdžiovinamas, užlašinamas lašas neutralaus ar silpnai rūgštaus tiriamojo tirpalo ir palaikomas amoniako garuose. Jei yra indžio, atsiranda raudona dėmė. Šiai reakcijai kenkia aliuminis ir daugelis kitų III grupės elementų.

52. TANTALAS

Tantalas beveik netirpsta azoto, druskos ir sieros rūgštyse, užtat fluoro vandenilio rūgštis jį pamažu tirpina. Analizėje paprastai pasitaiko tik penkiavalenčio tantalo junginių, kurie yra balti. Pakaitintas tantalo pentoksidas nebetirpsta rūgštyse, o sulydytas su kalio hidrosulfatu, vėl ima tirpti. Lydomas su kalio ar natrio karbonatais, tantalo pentoksidas virsta heksatantalatu:

$$3Ta_2O_5+4Na_2CO_3 \longrightarrow Na_8Ta_6O_{19}+4CO_2.$$

Vandenyje tetirpsta kalio heksatantalatas, kuris esti smarkiai hidrolizuotas. Į tokį tirpalą leidžiant anglies dioksidą, susidaro hidratuotas tantalo pentoksidas, arba tantalo rūgštis. Tantalo pentoksidas, kaitinamas vandenilio srovėje, virsta juodu Ta_2O_4.

Amoniakas ir amonio sulfidas rūgščiuose tantalatų tirpaluose išskiria tantalo rūgštį.

Sieros ir anglies dioksidai šarminiuose tirpaluose nusodina tantalo rūgštį.

Sieros rūgštis tantalatų tirpaluose išskiria tantalo rūgštį, tirpstančią karštoje koncentruotoje sieros rūgštyje, bet vėl nusėdančią, tirpalui ataušus.

Vandenilio peroksidas, jei tirpale yra rūgščių ar šarmų, ištirpina tantalo rūgštį, kuri išsiskiria, tik suardžius reagentą.

Kalio heksaciano-feroatas nusodina gelsvas nuosėdas, ruduojančias nuo amoniako.

Reakcija su kalio fluoridu. Iš tiriamojo tirpalo kuriuo nors reagentu išskiriama tantalo rūgštis ir ištirpinama fluoro vandenilio rūgštyje. Į gautąjį tirpalą pridedama kalio fluorido. Jei jame yra tantalo, susidaro rombinių adatėlių pavidalo kristalai:

$$Ta_2O_5+10HF \longrightarrow 2TaF_5+5H_2O, \quad TaF_5+2KF \longrightarrow K_2[TaF_7].$$

Šiai reakcijai kenkia niobis.

53. NIOBIS

Niobis labai panašus į tantalą, tik ne taip atsparus rūgštims. Niobio pentoksidas, sulydytas su kalio hidrosulfatu, ištirpsta šaltame vandenyje. Tačiau aukštesnėje temperatūroje vėl išsiskiria niobio rūgštis. Niobio pentoksidas, sulydytas su kalio hidroksidu ar karbonatu, virsta tirpiu heksaniobatu:

$$3Nb_2O_5 + 4K_2CO_3 \longrightarrow K_8Nb_6O_{19} + 4CO_2.$$

Atitinkama natrio druska taip pat tirpi. Niobatų tirpalai hidrolizuojasi. Šaltas niobio pentoksidas yra baltas, o įkaitęs tampa geltonas.

Rūgštys niobatų tirpaluose išskiria baltą, amorfinę niobio rūgštį, sunkiai tirpstančią rūgščių pertekliuje. Karštoje koncentruotoje sieros rūgštyje ištirpusi, niobio rūgštis neišsiskiria, net dedant vandens (tuo skiriasi nuo Ta).

Sieros dioksidas šarminiuose tirpaluose nusodina niobio rūgštį.

Amoniakas ir amonio sulfidas išskiria niobio rūgštį iš sieros rūgšties tirpalų.

Niobio atskyrimas nuo tantalo. Niobio ir tantalo rūgščių mišinys ištirpinamas dideliame HF rūgšties kiekyje, pridedama KF ir pavirinama. Į nuosėdas patenka tantalas, o skystyje lieka niobis. Nuosėdose esti $K_2[TaF_7]$ ir $K_4Ta_4O_5F_{14}$, o skystyje — $K_2[NbF_7]$ ir $K_2[NbOF_5]$.

Reakcija su anglies dioksidu. Niobio pentoksidas sulydomas su sodos ir salietros mišiniu. Gautasis lydalas ištirpinamas vandenyje, ir į tirpalą leidžiamas anglies dioksidas: susidaro labai patvarus niobio rūgšties zolis, neišsiskiriąs iš tirpalo; tantalo rūgštis išsiskiria.

Reakcija su cinku. Cinku veikiami, niobatų tirpalai sieros rūgštyje nusidažo šitaip: 12—20 n sieros rūgštyje — ruda spalva, 6 n sieros rūgštyje — mėlyna spalva, o labai praskiestame tirpale — silpnai žalia spalva.

54. TREČIOSIOS KATIJONŲ GRUPĖS MIŠINIO ANALIZĖ

Įprastinėje analizėje trečiajai grupei priskiriami aliuminio, chromo, cinko, geležies, kobalto, mangano ir nikelio jonai. Šių jonų sulfidai pasižymi tuo, kad jie netirpsta vandenyje, bet ištirpsta rūgštyse. Todėl jų grupinis reagentas yra amonio sulfidas (šarminėje terpėje, kuri sudaroma, dedant amonio hidroksido). Tokiu būdu nusodinant trečiąją grupę, tirpale esti sieros ir hidroksilo jonai. Chromas ir aliuminis nusėda kaip $Cr(OH)_3$ ir $Al(OH)_3$, kurių tirpumo sandaugos yra mažesnės, negu Cr_2S_3 ir Al_2S_3 sandaugos. Visi kiti tos grupės metalai nusėda kaip sulfidai. Ką tik nusėdę kobalto ir nikelio sulfidai tirpsta praskiestose rūgštyse, bet greitai virsta netirpiomis atmainomis.

Amoniakas, jei yra amonio druskų, nusodina $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ ir $Fe(OH)_3$, bet nenusodina kitų jonų, nes jie sudaro tirpius kompleksinius amoniakatus.

Šarmai, jei juose yra vandenilio ar natrio peroksidų, sudaro tirpų aliuminatą, cinkatą ir chromatą, o likusius metalus nusodina kaip hidroksidus.

Naudojantis suminėtais skirtingais jonų požymiais, trečioji grupė analizuojama nevienodai. Dažniausiai jonai atskiriami ir randami amoniakiniu, šarminiu (peroksidiniu) ir sulfidiniu būdais.

Medžiagos paruošimas analizei. Kai analizuojamoji medžiaga skaidrus tirpalas, keli jo mililitrai analizuojami vienu iš žemiau aprašytų būdų. Turint analizei kietą medžiagą ar tirpalą su nuosėdomis, paimama du lašai drumsto tirpalo ar trupinėlis kietos medžiagos, įlašinami keli lašai 2 n HCl ir pašildoma. Jei drumstumas pradingsta arba kieta medžiaga ištirpsta, tuomet keli mililitrai drumsto tirpalo arba trupinėlis kietos tiriamosios medžiagos ištirpinama kiek galima mažesniame HCl kiekyje ir analizuojama vienu iš žemiau aprašytų būdų.

Kai tiriamoji medžiaga ar tirpalo drumstumas neištirpsta HCl, reiškia, kad tiriamojoje medžiagoje yra Cr_2O_3, Al_2O_3 ar Fe_2O_3, kurie nufiltruojami ir paverčiami tirpiais sulfatais 146 psk. aprašytais būdais ir analizuojami atskirai.

A. III grupės jonų radimas amoniakiniu būdu

Svarbiausieji reagentai čia yra NH_4OH ir NH_4Cl. Pridėjus šių reagentų perteklių, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+} ir Ti^{4+} nusėda kaip hidroksidai; Co^{2+}, Ni^{2+} ir Zn^{2+} nenusėda, nes susidaro amoniakiniai jų kompleksai — $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ ir $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$; Mn^{2+} ir Fe^{2+} taip pat nenusėda, mat, susidariusiame buferyje (NH_4Cl+NH_4OH) esti per maža hidroksilo jonų koncentracija (žr. 19 psk.).

Mangano ir kobalto patartina ieškoti, prieš suskirstant į pogrupius (paruoštame tirpale), nes jie sunkiai atskiriami.

Mn^{2+} rasti į lašą tirpalo lašinama 10 lašų vandens, 2 lašai azoto rūgšties, ir atliekama bismutato ar švino dioksido reakcijos, kaip 38 psk. aprašyta.

Co^{2+} rasti su 2 lašais tirpalo atliekama kalio rodanato reakcija, kaip 39 psk. aprašyta.

Al, Cr ir Fe atskyrimas nuo Ni ir Zn. Į likusį tirpalą įlašinama 15—20 lašų prisotinto amonio chlorido tirpalo, sušildoma, lašinama koncentruoto amoniako iki šarminės reakcijos ir pridedama dar 5 lašai amoniako pertekliaus. Išsiskyrusios aliuminio, chromo ir geležies hidroksidų nuosėdos (a) nucentrifuguojamos ir vieną kartą perplaunamos vandeniu, į kurį įdedama truputis amonio chlorido. Centrifugate (b) esti nikelio, cinko (mangano ir kobalto) amoniakatų.

Al ir Cr atskyrimas nuo geležies. Į hidroksidų nuosėdas (a) įlašinama 5 lašai 25% NaOH tirpalo, sušildoma ir šildant bei maišant pridedama 5 lašai 3% H_2O_2. Tuomet kelias minutes pašildoma ir centrifuguojama. Centrifugate (c) esti aliuminato ir chromato, o nuosėdose — netirpaus geležies hidroksido.

Al^{3+} rasti dalis šarminio tirpalo (c) parūgštinama sieros rūgštimi (AlO_2^- virsta Al^{3+}) ir pašarminama NH_3. Jei yra aliuminio, išsiskiria baltas hidroksidas, kurį galima nucentrifuguoti, ištirpinti acto rūgštyje ir aliuminio buvimą patikrinti aliuminono, morino ar alizarino reakcijomis, žr. 34 psk.

Chromatui rasti užlašinama lašas tirpalo (likusio nuo aliuminio) ant filtravimo popieriaus, ir gauta dėmė apvedama benzidino tirpalo lašu. Jei yra chromato, atsiranda mėlynas žiedas.

Chromatui surasti galima paimti du lašus tiriamojo tirpalo, parūgštinti sieros rūgštimi ir atlikti vandenilio peroksido ir amilo alkoholio reakciją, kaip 35 psk. aprašyta.

Nikeliui rasti su 2 lašais Al, Cr ir Fe hidroksidų centrifugato (b) atliekama dimetilglioksimo (Čiugajevo) reakcija, kaip 40 psk. aprašyta.

Cinkui rasti imamas likęs nuo nikelio reakcijos šarminis tirpalas (b), lašinama koncentruoto HCl ir maišoma, kol lakmuso popierėlis parodys rūgščią reakciją. Rūgšties pertekliui sujungti įberiama tiek $CaCO_3$ miltelių, kad dalis jų, mišinį išmaišius, liktų neištirpusi. Nuosėdos nucentrifuguojamos, paimama 15 lašų centrifugato, įlašinama 5 lašai formiatinio buferio, pašildoma ir porą minučių leidžiama H_2S. Jei yra cinko, išsiskiria baltos, koncentruotame HCl ištirpstančios nuosėdos. Netiksliai neutralizavus, gali išsiskirti ir tamsių nikelio ir

kobalto sulfidų nuosėdų, kurios nucentrifuguojamos, ištirpinamos 2 lašuose praskiestos druskos rūgšties, ir tirpale atliekama mikrokristaloskopinė ar ditizono reakcijos cinkui surasti (žr. 37 psk.).

B. III grupės jonų radimas šarminiu (peroksidiniu) būdu

Svarbiausi reagentai yra natrio ar kalio šarmai ir vandenilio peroksidas, sudarantieji tirpius aliuminatą, chromatą ir cinkatą. Kitų metalų hidroksidai nusėda. H_2O_2 reikalingas chromitui oksiduoti iki chromato, kad nesusidarytų netirpus geležies chromitas.

Patartina cinko ieškoti paruoštame tirpale, prieš suskirstant į pogrupius, nes vėliau sunku jį rasti.

Cinkui surasti į kelis lašus tiriamojo tirpalo dedama tiek amoniako, kad reakcija liktų silpnai rūgšti. Tuomet įberiama $CaCO_3$ miltelių ir toliau taip daroma, kaip ieškant cinko amoniakiniu būdu (A).

Al, Cr ir Zn atskyrimas nuo Fe, Co, Mn ir Ni. Į tirpalą lašinama 25% NaOH tirpalo iki šarminės reakcijos, pridedama 6 lašai šarmų tirpalo pertekliaus ir 5 lašai 3% H_2O_2. Paskui tirpalas kelias minutes pašildomas ir centrifuguojamas. Centrifugate (a) esti aliuminato, cinkato ir chromato. Nuosėdose būna geležies, kobalto, mangano ir nikelio hidroksidų. Nuosėdos gerai perplaunamos vandeniu ir šildant ištirpinamos keliuose lašuose 2 n sieros rūgšties. Kad jos geriau tirptų, įlašinama pora lašų KNO_2 tirpalo, kuris redukuoja Co^{3+} ir Mn^{4+}. Gautame tirpale surandama Fe, Co, Mn ir Ni.

Kobaltas randamas tetrarodano-merkuroato reakcija (žr. 39 psk.) arba kaip amoniakiniame analizės būde (A).

Fe ir Mn atskirti nuo Ni ir Co tirpalas pašarminamas 25% amoniaku ir įlašinama 5 lašai jo pertekliaus. Po to pridedama 4 lašai 3% H_2O_2 ir šildoma, kol nustoja skirtis deguonies burbuliukai. Geležies ir mangano hidroksidų nuosėdos (b) centrifuguojamos ir gerai perplaunamos vandeniu, o centrifugate Čiugajevo reakcija surandamas nikelis (žr. 40 psk.).

Manganui surasti į dalį perplautų nuosėdų (b) įlašinama lašas azoto rūgšties, keli lašai vandens, įmetama trupinėlis

$NaBiO_3$ ir po poros minučių centrifuguojama. Violetinė ar rausva centrifugato spalva rodo MnO_4^-.

Geležiai rasti likusios nuosėdos (b) ištirpinamos HCl ir atliekama rodanato ar heksaciano-feroato reakcija (žr. 36 psk.).

Chromatas randamas centrifugate (a) benzidino ar vandenilio peroksido reakcijomis, kaip ir amoniakiniame būde (žr. 35 psk.).

Surastas chromatas atskiriamas, dedant perteklių $BaCl_2$ tirpalo ir nucentrifugavus $BaCrO_4$ ir $BaSO_4$ nuosėdas. Centrifugate (c) ieškoma aliuminio ir cinko.

Aliuminiui surasti dalis centrifugato (c) parūgštinama acto rūgštimi, įlašinama keli lašai koncentruoto amonio chlorido tirpalo ir įpilama amoniako iki šarminės reakcijos. Jei yra aliuminio, išsiskiria baltos $Al(OH)_3$ nuosėdos, kurios patikrinamos taip, kaip amoniakiniame būde (A) aprašyta.

Cinkui rasti likusi centrifugato (c) dalis parūgštinama acto rūgštimi, sušildoma ir į ją leidžiama H_2S. Jei yra cinko, išsiskiria baltos ZnS nuosėdos, kurios ištirpinamos HCl, kaip amoniakiniame būde (A) aprašyta.

C. III grupės jonų radimas sulfidiniu būdu

Į kūginį mėgintuvėlį įpilama apie 1 ml tiriamojo tirpalo, įlašinama 7 lašai amonio chlorido tirpalo, sumaišoma ir lašinama amoniakas, kol pasirodęs drumstumas nebepradingsta. Tuomet tirpalas sušildomas, pridedama 15 lašų amonio sulfido tirpalo, kelias minutes pašildoma vandens vonioje ir centrifuguojama. Nuosėdos kelis kartus perplaunamos vandeniu, į kurį įdedama truputis amonio nitrato tirpalo koloidams koaguliuoti.

Perplautos nuosėdos apipilamos 1 n HCl ir maišomos lazdele, kol nustoja atsipalaiduoti sieros vandenilis. Tuomet vėl centrifuguojama, ir gautos nuosėdos perplaunamos vandeniu, į kurį įdėta truputis amonio sulfido ir chlorido. Nuosėdose esti CoS ir NiS, o centrifugate (a) — visi kiti III grupės jonai.

Nuosėdos ištirpinamos, šildant 1 n HCl ir įlašinant koncentruotos azoto rūgšties. Išsiskyrusi siera išgriebiama arba nufiltruojama. Į tirpalą po truputį beriama sodos miltelių, kol tirpalas susidrumsčia. Drumzlės ištirpinamos, lašinant acto

rūgšties. Gautame tirpale ieškoma kobalto kuria nors jo reakcija (žr. 39 psk.), o nikelio — dimetilglioksimu (žr. 40 psk.).

Cinko radimas ir atskyrimas. Kobalto bei nikelio sulfidų centrifugatas (a) virinamas, kol visai pašalinama sieros vandenilis. Tuomet tirpalas tiksliai neutralizuojamas 2 n amoniaku, įlašinama 6—7 lašai formiatinio buferio, ir į gautąjį skystį keliolika sekundžių leidžiama sieros vandenilio. Būtina, kad tirpalo pH būtų apie 2. Tam reikalui ir dedamas nurodytas buferio kiekis į neutralų tirpalą.

Jei yra cinko, nusėda baltas ZnS. Jei tirpalo pH didesnis už 2, gali išsiskirti juodas FeS. Juoda nuosėdų spalva gali būti ir nuo kobalto bei nikelio sulfidų likučių.

Cinkui patikrinti išsiskyrusios nuosėdos atskiriamos, apipilamos keliais lašais 0,6 n HCl ir tol virinamos, kol išlekia sieros vandenilis. Tuomet perfiltruojama, ir filtrate atliekama cinko mikrokristaloskopinė reakcija (žr. 37 psk.).

Cinko sulfido filtratas virinamas, kol išlekia sieros vandenilis. Tuomet skystis veikiamas NaOH ir H_2O_2 tirpalais ir amoniakiniu būdu (žr. A) ieškoma Al, Cr, Fe ir Mn.

55. PIRMŲJŲ TRIJŲ KATIJONŲ GRUPIŲ MIŠINIO ANALIZĖ

Kai visos trys grupės yra drauge, tai III grupė atskiriama nuo pirmųjų dviejų amonio sulfidu, kuris šarminėje terpėje nusodina III grupės jonus sulfidų arba hidroksidų pavidalu. Tačiau amonio sulfidu galima atskirti III grupę tik tuomet, kai tiriamajame tirpale nėra fosfatų ir kai kurių kitų junginių (žr. 147 psk.).

Tiriamoji medžiaga ištirpinama, atskiriami rūgštyse netirpūs bario ir stroncio sulfatai ir suardomi taip, kaip 33 psk. aprašyta. Likę netirpūs aliuminio, chromo ir geležies trioksidai suardomi (žr. 146 psk.) ir po to analizuojami.

Amonio radimas. Kadangi analizėje panaudojamos amonio druskos, tai amonis surandamas pradiniame tirpale taip, kaip 29 psk. aprašyta. Ieškant jo Neslerio reagentu (šarmai!), gali nusėsti III grupės hidroksidai ir suklaidinti. Todėl amoniui rasti į porą lašų tiriamojo tirpalo įlašinama 4 lašai šarmų tirpalo, išsiskyrę hidroksidai centrifuguojami ir centrifugate Neslerio reagentu surandamas amonis.

Geležies radimas. Atskiriant III grupę, gali pakisti geležies jonų valentingumas. Todėl geležis surastina, prieš pradėsiant analizę. Fe^{2+} ir Fe^{3+} randama atskirose HCl parūgštinto tirpalo dalyse heksaciano-feriato ir feroato reakcijomis (žr. 36 psk.).

III grupei atskirti į kūginį mėgintuvėlį įlašinama 20—25 lašai tiriamojo tirpalo ir 6—8 lašai amonio chlorido tirpalo. Tirpalas neutralizuojamas, lašinant amoniaką, kol pasirodęs drumstumas nebepradingsta maišant. Tuomet tirpalas sušildomas, įleidžiama H_2S arba įlašinama 12—15 lašų amonio sulfido ir vėl pašildomas kelias minutes vandens vonioje. Po to jis centrifuguojamas ir į centrifugatą įlašinamas amonio sulfido lašas, kad būtų įsitikinama, ar pilnai nusėdo. Jei atsiranda nuosėdų, nusodinama pakartotinai, pridedant dar 5 lašus amonio sulfido ir centrifuguojant. Nuosėdose (a) esti III grupės metalų sulfidų ir hidroksidų.

Centrifugatas (II ir I grupės) nupilamas į lėkštelę, parūgštinamas acto rūgštimi ir nugarinamas iki pusės. Tuomet išsiskyrusi siera nucentrifuguojama, centrifugatas sausai išgarinamas, o liekanos kaitinamos, kad išlėktų amonio druskos. Sausos liekanos ištirpinamos 10—12 lašų praskiesto HCl, ir tirpale ieškoma II ir I grupės jonų (žr. 33 psk., 3 atvejį).

Amonio sulfidu nusodintos ir centrifuguotos nuosėdos (a) 5—6 kartus rūpestingai perplaunamos karštu vandeniu, į kurį įdėta truputis amonio nitrato susidarantiems koloidams koaguliuoti. Perplautos nuosėdos apipilamos 5 lašais pusiau praskiestos azoto rūgšties. Kad jos greičiau tirptų, įlašinamas lašas kalio nitrito tirpalo ir pašildoma 3 minutes. Jei nepradingsta juodos nuosėdos, pridedama dar 3 lašai azoto rūgšties ir vėl pašildoma. Likusios sieros nuosėdos nucentrifuguojamos ir išmetamos, o į centrifugatą įlašinama 5 lašai vandens ir analizuojama amoniakiniu ar šarminiu būdu (žr. 54 psk.). Analizuojant sulfidiniu būdu, III grupės sulfidų ir hidroksidų nuosėdos tirpinamos vien druskos rūgštyje (žr. 54 psk. būdą C).

III grupės metalų nusėdusieji sulfidai gali oksiduotis ir virsti tirpiais sulfatais. Be to, jei jie išdžiūsta, tai sunkiai persiplauna. Todėl nusodinus, juos reikia tuoj perplauti ir tirpinti.

56. SIDABRAS

Sidabras yra baltas, kalus, vidutinio kietumo metalas. Jisai neišstumia vandenilio iš rūgščių, todėl tirpsta tik oksiduojančiose rūgštyse, pvz. azoto ar karštoje, koncentruotoje sieros rūgštyje:

$$3Ag + 4HNO_3 \rightarrow 3AgNO_3 + NO + 2H_2O;$$
$$2Ag + 2H_2SO_4 \rightarrow Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Tirpaluose sidabras esti bespalvis, vienvalentis jonas. Daugumа sidabro druskų yra netirpios. Vidutiniškai tirpsta sulfatas ir gerai — nitratas. Iš netirpių sidabro junginių paminėtini šie: Ag_2O, Ag_2S, AgCl, AgBr, AgJ, AgCN, AgCNS, Ag_2CrO_4, Ag_3PO_4, Ag_3AsO_4 ir heksaciano-feroatas bei feriatas. Sidabro jonai lengvai sudaro kompleksus, dėl to daugelis netirpių sidabro junginių ištirpsta amoniako, cianidų ir tiosulfatų tirpaluose.

Netirpių sidabro junginių suardymas. Halogenidai, cianidas ir rodanatas suardomi, suvilgius praskiesta sieros rūgštimi ir priglaudus gabalėlį cinko:

$$2AgCl + Zn \rightarrow 2Ag + ZnCl_2.$$

Nufiltruotą ir vandeniu perplautą sidabrą galima ištirpinti azoto rūgštyje.

Šarmai sidabro druskų tirpaluose nusodina rusvą sidabro oksidą, nes susidaręs hidroksidas tuojau suskyla:

$$AgNO_3 + OH^- \rightarrow AgOH + NO_3^-, \quad 2AgOH \rightarrow Ag_2O + H_2O.$$

Sidabro oksidas lengvai tirpsta azoto rūgštyje ir amoniake:

$$Ag_2O + 2HNO_3 \rightarrow 2AgNO_3 + H_2O;$$
$$Ag_2O + 4NH_3 + H_2O \rightarrow 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^- .$$

Šarmais nusodintas ir amoniake ištirpintas sidabro oksidas lengvai sudaro netirpų, sprogstantį sidabro nitridą. Sprogimo išvengiama, pridėjus tirpalan amonio chlorido.

Amoniakas, atsargiai lašinamas į neutralų tirpalą, išskiria šviesių hidroksido nuosėdų, greitai virstančių rudu oksidu, tirpstančiu reagento pertekliuje.

Druskos rūgštis ir tirpūs chloridai sidabro druskų tirpaluose išskiria baltas kaip varškė sidabro chlorido nuosėdas:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl.$$

Sidabro chloridas netirpsta nei vandenyje, nei azoto rūgštyje, bet gerai tirpsta amoniake, cianidų ir tiosulfatų tirpaluose:

$$AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-;$$
$$AgCl + 2CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^- + Cl^-;$$
$$AgCl + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Cl^-.$$

Rūgštys suardo diamoniako ir diciano-sidabro kompleksus ir išskiria netirpų chloridą ir cianidą:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2H^+ \rightarrow AgCl + 2NH_4^+;$$
$$[Ag(CN)_2]^- + H^+ \rightarrow AgCN + HCN.$$

Tiosulfato kompleksas suyra, virinant tirpalą; išsiskiria juodas sidabro sulfidas.

Be to, sidabro chloridas gerai tirpsta amonio karbonate ir koncentruotuose chloridų tirpaluose. Amonio karbonato veikimą čia reikia suprasti kaip jo hidrolizės padarinį; mat, sidabro chloridą ištirpina atsiradęs amoniakas:

$$(NH_4)_2CO_3 + 2H_2O \rightarrow 2NH_3 + 3H_2O + CO_2.$$

Chloridai, tirpindami sidabro chloridą, sudaro nepatvarius kompleksus:

$$AgCl + 2Cl^- \rightarrow [AgCl_3]^{2-}, \quad AgCl + 3Cl^- \rightarrow [AgCl_4]^{3-}.$$

Skiedžiant tirpalą, suyra chlorido kompleksai, ir vėl išsiskiria sidabro chloridas.

Bromidai nusodina gelsvą sidabro bromidą, pasižymintį mažesniu tirpumu, negu chloridas. Sidabro bromidas ištirpsta koncentruotame amoniake. Karštas azoto ir druskos rūgščių mišinys paverčia sidabro bromidą chloridu.

Jodidai išskiria geltoną sidabro jodidą, pasižymintį dar mažesniu tirpumu, negu bromidas. Sidabro jodidas netirpsta amoniake, bet tirpsta jodidų, cianidų ir tiosulfatų tirpaluose:

$$AgJ + 2J^- \rightarrow [AgJ_3]^{2-}.$$

Karšta koncentruota druskos rūgštis suardo sidabro jodidą ir paverčia jį chloridu.

Cianidai nusodina baltą sidabro cianidą, panašų į sidabro halogenidus, tik mažiau atsparų rūgštims ir lengvai tirpstantį cianidų pertekliuje:

$$AgNO_3 + CN^- \rightarrow AgCN + NO_3^-, \quad AgCN + CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^-.$$

Rodanatai sidabro druskų tirpaluose sudaro baltas nuosėdas, tirpstančias didesniame reagento pertekliuje ir amoniake:

$$AgNO_3 + SCN^- \rightarrow AgSCN + NO_3^-,$$
$$AgSCN + SCN^- \rightarrow [Ag(SCN)_2]^-.$$

Sieros vandenilis ir sulfidai išskiria juodą sidabro sulfidą, kurį suardo karšta azoto rūgštis:

$$2AgNO_3 + S^{2-} \rightarrow Ag_2S + 2NO_3^-,$$
$$3Ag_2S + 8HNO_3 \rightarrow 6AgNO_3 + 3S + 2NO + 4H_2O.$$

Chromatai neutraliame ir silpnai rūgščiame tirpale nusodina rusvai raudoną sidabro chromatą, tirpstantį azoto rūgštyje ir amoniake, bet mažai tetirpstantį acto rūgštyje.

Fosfatai neutraliame tirpale išskiria geltoną sidabro fosfatą, tirpstantį rūgštyse ir amoniake.

Natrio karbonatas sudaro baltą sidabro karbonatą, tirpstantį azoto rūgštyje ir amoniake. Vandenyje virinamas, sidabro karbonatas virsta rudu oksidu:

$$Ag_2CO_3 \rightarrow Ag_2O + CO_2.$$

Sulfatai koncentruotuose tirpaluose nusodina baltą, kristalinį sidabro sulfatą:

$$2AgNO_3 + SO_4^{2-} \rightarrow Ag_2SO_4 + 2NO_3^-.$$

Metalai, išskyrus auksą ir platiną, išstumia sidabrą iš jo druskų:

$$2Ag^+ + Zn \rightarrow 2Ag + Zn^{2+}.$$

Reduktoriai lengvai redukuoja sidabro junginius iki laisvo, smulkaus, pilko metalo. Chromas (3), alavas (2), hidrazinas ir hidroksilaminas šarminėje, organiniai reduktoriai

amoniakinėje, o geležies (2) sulfatas neutralioje terpėje veikia šitaip:

$$3AgNO_3 + Cr(NO_3)_3 + 8NaOH \rightarrow$$
$$\rightarrow 3Ag + Na_2CrO_4 + 6NaNO_3 + 4H_2O;$$
$$2Ag^+ + 2NH_2OH + 2OH^- \rightarrow 2Ag + N_2 + 4H_2O;$$
$$4Ag^+ + N_2H_4 + 4OH^- \rightarrow 4Ag + N_2 + 4H_2O;$$
$$2Ag^+ + HCOO^- + NH_3 \rightarrow 2Ag + CO_2 + NH_4^+;$$
$$Fe^{2+} + Ag^+ \rightarrow Fe^{3+} + Ag.$$

Reakcija su formaldehidu. Į amoniaku pašarmintą tiriamąjį tirpalą pridedama formaldehido ir iš lėto pašildoma. Jei yra sidabro, mėgintuvėlio sienelės pasidengia baltu, žibančiu sidabro veidrodžiu:

$$2[Ag(NH_3)_2]^+ + HCHO + H_2O \rightarrow 2Ag + HCOONH_4 + 2NH_4^+ + NH_3.$$

Lašų reakcija. Ant filtravimo popieriaus užlašinamas praskiestos druskos rūgšties lašas. Į dėmės centrą dedamas tiriamojo tirpalo ir vėl druskos rūgšties lašas. Po to užlašinama po lašą mangano nitrato ir koncentruoto amoniako. Jei yra sidabro, atsiranda juoda dėmė. Čia manganas (2) redukuoja sidabro jonus iki juodo laisvo metalo.

Tai reakcijai kenkia tik vienvalentis gyvsidabris, kuris su amoniaku sudaro smulkų, juodą gyvsidabrį. Jei tiriamojoje medžiagoje yra vienvalenčio gyvsidabrio, prieš dedant mangano nitratą, dėmė suvilgytina bromo vandeniu; bromas oksiduoja vienvalentį gyvsidabrį.

Reakcija esti ryški jau nuo 0,004 mg sidabro.

Tionalidas parūgštintuose sidabro druskų tirpaluose išskiria $AgS \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_{10}H_7$ nuosėdas.

Ditizono tirpalas anglies chloride rūgščius sidabro druskų tirpalus nudažo geltonai, o šarminius — violetiškai.

57. ŠVINAS

Švinas yra melsvai pilkas, minkštas, sunkus metalas. Jisai netirpsta praskiestose druskos ir sieros rūgštyse, nes susidariusieji netirpūs chloridas ar sulfatas saugo metalą nuo rūgšties. Švinas tirpsta azoto ir net acto rūgštyse:

$$3Pb + 8HNO_3 \rightarrow 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O,$$
$$Pb + 2CH_3COOH \rightarrow (CH_3COO)_2Pb + H_2.$$

Koncentruotos sieros ir druskos rūgštys tirpina šviną, nes susidaro tirpios $Pb(HSO_4)_2$ ir $H_2[PbCl_4]$ druskos. Tirpaluose švinas paprastai esti dvivalentis, bespalvis jonas. Iš netirpių švino junginių paminėtini šie: PbS, $PbSO_4$, $PbCO_3$, $PbCrO_4$, $PbCl_2$, PbJ_2, $Pb_3(PO_4)_2$, PbC_2O_4 ir oksidai bei hidroksidai.

Šarmai ir amoniakas švino druskų tirpaluose nusodina baltas hidroksido arba oksidruskų nuosėdas, tirpstančias rūgštyse ir šarmų pertekliuje, bet netirpstančias amoniake:

$$Pb^{2+} + 2OH^- \rightarrow Pb(OH)_2;$$
$$PbCl_2 + NH_4OH \rightarrow PbOHCl + NH_4Cl;$$
$$Pb(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O;$$
$$Pb(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow [PbO_2]^{2-} + 2H_2O.$$

Druskos rūgštis ir chloridai nelabai praskiestuose tirpaluose išskiria baltą chloridą:

$$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2.$$

Švinas nepilnai tenusėda, nes švino chlorido tirpumas kambario temperatūroje sudaro apie pusę procento. Kadangi nuosėdų tirpumas smarkiai didėja su temperatūra, karštame vandenyje ištirpusios nuosėdos, tirpalui auštant, kristalinasi blizgančių adatėlių pavidalu. Švino chloridas tirpsta chloridų tirpaluose, ypač koncentruotoje druskos rūgštyje:

$$PbCl_2 + 2HCl \rightarrow H_2[PbCl_4].$$

Jodidai išskiria geltoną, blizgantį jodidą, gerai tirpstantį jodidų pertekliuje, verdančiame vandenyje ir verdančioje acto rūgštyje:

$$Pb^{2+} + 2J^- \rightarrow PbJ_2,$$
$$PbJ_2 + J^- \rightarrow [PbJ_3]^-;$$
$$PbJ_2 + 2J^- \rightarrow [PbJ_4]^{2-}.$$

Virinamos vandenyje, švino jodido nuosėdos tirpsta, o tirpalui auštant, išsiskiria aukso geltonumo gražūs kristalai.

Sieros vandenilis ir sulfidai švino druskų tirpaluose sudaro juodą švino sulfidą, netirpstantį praskiestose rūgštyse:

$$Pb^{2+} + S^{2-} \rightarrow PbS.$$

Neužtenkant sulfido, gali pasidaryti oranžinis $PbCl_2 \cdot PbS$, kuris nuo didesnių sulfido kiekių virsta juodu PbS.

Ši reakcija yra tiek jautri, kad ji tinka švinui surasti net netirpiuose junginiuose, pvz. sulfate, nes baltas švino sulfatas, apipiltas sulfido tirpalu, pajuosta nuo pasidariusio PbS. Tai atsitinka dėl to, kad švino sulfido tirpumo sandauga yra daug mažesnė, negu švino sulfato (žr. 19 psk.).

Švino sulfidas tirpsta koncentruotoje druskos rūgštyje, karštoje praskiestoje azoto rūgštyje, o koncentruota azoto rūgštis paverčia jį sulfatu:

$$PbS + 2HCl \rightarrow PbCl_2 + H_2S;$$
$$3PbS + 8HNO_3 \rightarrow 3Pb(NO_3)_2 + 2NO + 3S + 4H_2O;$$
$$PbS + 8HNO_3 \rightarrow PbSO_4 + 8NO_2 + 4H_2O.$$

Sulfatai išskiria baltą švino sulfatą:

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4.$$

Mažiausias švino sulfato tirpumas yra 0,1 n sieros rūgštyje. Švino sulfatas gerai tirpsta koncentruotoje sieros rūgštyje, šarmuose, acetatuose ir tartratuose:

$$PbSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Pb(HSO_4)_2;$$
$$PbSO_4 + 3KOH \rightarrow KHPbO_2 + K_2SO_4 + H_2O;$$
$$PbSO_4 + 4CH_3COO^- \rightarrow [Pb(CH_3COO)_4]^{2-} + SO_4^{2-};$$
$$PbSO_4 + 2C_4H_4O_6(NH_4)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow (NH_4)_2[(C_4H_4O_6)_2Pb] + (NH_4)_2SO_4.$$

Švino sulfato nuosėdos yra mažo tūrio, ir todėl sunkiai matomos. Lengviau jas pamatyti, atliekant reakciją juodo porceliano indelyje arba mėgintuvėlyje viršum juodo popieriaus.

Chromatai ir bichromatai išskiria geltoną chromatą, netirpstantį acto rūgštyje, bet tirpstantį karštoje druskos rūgštyje ir šarmuose:

$$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} \rightarrow PbCrO_4,$$
$$2Pb^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow 2PbCrO_4 + 2H^+.$$

Karbonatai ir fosfatai sudaro baltas nuosėdas, netirpstančias tų reagentų pertekliuje, bet tirpstančias rūgštyse.

Natrio tiosulfatas nusodina baltas nuosėdas, tirpstančias reagento pertekliuje. Tirpalą pavirinus, suyra tiosulfato kompleksas ir išsiskiria juodas PbS:

$$Pb^{2+} + S_2O_3^{2-} \rightarrow PbS_2O_3, \quad PbS_2O_3 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow [Pb(S_2O_3)_3]^{4-}.$$

Reakcija su natrio hidrosulfitu. Tiriamasis neutralus tirpalas sumaišomas su tokiu pat tūriu 2% natrio hidrosulfito tirpalo. Jei yra švino, išsiskiria (kartais tik po kelių minučių!) balti švino sulfito kristalai:

$$Pb^{2+} + 2NaHSO_3 \rightarrow PbSO_3 + 2Na^+ + SO_2 + H_2O.$$

Reakcija jautri (1 mg Pb litre tirpalo), bet jai kenkia Ba^{2+}, Bi^{3+}, Hg^{2+}, Sb^{3+}, Sn^{2+} ir Sn^{4+}.

Tiošlapalas azoto rūgštimi parūgštintuose tirpaluose nusodina baltas $2Pb(NO_3)_2 \cdot 11SC(NH_2)_2$ nuosėdas (kenkia talis).

Pikrolono rūgštis neutraliuose tirpaluose išskiria baltas kristalines nuosėdas.

Antranilo rūgštis neutraliuose tirpaluose sudaro amorfines nuosėdas, greitai virstančias kristalinėmis.

Ditizonas neutraliuose ir silpnai šarminiuose tirpaluose išskiria plytos raudonumo nuosėdas:

$$2C_6H_5NH \cdot NH \cdot CS \cdot N_2C_6H_5 + Pb^{2+} \rightarrow$$
$$\rightarrow Pb(C_6H_5N \cdot NH \cdot CS \cdot N_2C_6H_5)_2 + 2H^+.$$

Ši reakcija yra jautri, bet jai kenkia bismuto ir kai kurie kiti jonai.

Mikrokristaloskopinė reakcija. Tiriamojo tirpalo lašas išgarinamas drauge su 1% vario acetato tirpalo lašu. Į ataušusias liekanas įlašinama po lašą koncentruoto amonio acetato ir kalio nitrito, ištirpinto 50% acto rūgštyje. Jei yra švino, išsiskiria juodi mikroskopu matomi $K_2[PbCu(NO_2)_6]$ kubai (žr. 23 psk., 19 pav.).

Amonio acetatas čia dedamas mineralinėms rūgštims sujungti. Ir netirpus švino sulfatas rodo šią reakciją. Imant kalio nitrito perteklių, reakcija pavyksta, kai švino koncentracija yra per 1 : 33 000.

Lašų reakcijos. Ant filtravimo popieriaus užlašinamas praskiestos sieros rūgšties lašas ir, jam susigėrus, į dėmės vidurį nulašinamas tiriamojo tirpalo lašas. Pasidariusios švino sulfato nuosėdos perplaunamos iš pradžių praskiesta sieros rūgštimi, o paskui vandeniu (iš kapiliaro). Ant švino sulfato nuosėdų uždėtas sieros vandenilio vandens lašas sudaro juodą dėmę. Jei yra daug sidabro, taip pat pasidaro juoda dėmė.

Švino sulfato nuosėdos su chromato lašu sudaro geltoną dėmę, nepranykstančią nuo acto rūgšties ir amoniako.

58. GYVSIDABRIS

Gyvsidabris yra baltas, blizgantis, skystas metalas. Jis tirpsta tik oksiduojančiose rūgštyse. Lengviausiai gyvsidabrį tirpina azoto rūgštis ir karšta, koncentruota sieros rūgštis. Rūgščių perteklius sudaro dvivalenčio, o nepriteklius — vienvalenčio gyvsidabrio druskas:

$$6Hg + 8HNO_3 \rightarrow 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O;$$
$$3Hg + 8HNO_3 \rightarrow 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O;$$
$$2Hg + 2H_2SO_4 \rightarrow Hg_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O;$$
$$Hg + 2H_2SO_4 \rightarrow HgSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Vienvalenčio gyvsidabrio druskose esti dvivalentis Hg_2^{2+} jonas. Gyvsidabrio jonai bespalviai, bet kai kurie netirpūs jo junginiai (Hg_2O, HgO, HgS, Hg_2J_2, HgJ_2) yra spalvoti. Kai kurie gyvsidabrio junginiai ir patsai gyvsidabris garuoja jau ir kambario temperatūroje. Kadangi gyvsidabrio garai labai nuodingi, suprantama, kad gyvsidabrio lašeliai, patekę į plyšius grindyse ir staluose, sukelia rimtą pavojų sveikatai.

Dauguma gyvsidabrio junginių yra netirpūs. Iš tirpių jo junginių paminėtini šie: $Hg_2(NO_3)_2$, $Hg(NO_3)_2$, $HgCl_2$, $Hg(ClO_4)_2$ ir $Hg(CN)_2$.

Metalai, išskyrus sidabrą, auksą ir platiną, išstumia gyvsidabrį iš jo druskų:

$$3Hg^{2+} + 2Al \rightarrow 3Hg + 2Al^{3+};$$
$$Hg_2^{2+} + Cu \rightarrow 2Hg + Cu^{2+}.$$

Kai ieškomi maži gyvsidabrio druskų kiekiai, į tiriamąjį skystį įdedama gerai išvalyta 0,5 cm^2 didumo varinė skardelė ir laikoma kiek galima ilgiau. Gyvsidabris sudaro amalgamą ir susitelkia vario paviršiuje, kuris, patrintas filtravimo popieriumi, ima blizgėti kaip sidabrinis. Jei gyvsidabrio druskų yra daugiau, keli tirpalo lašai dedami ant nuvalyto varinio pinigo ar varinės skardos. Po 10—15 min. patrintas metalo paviršius pasidaro baltas ir blizgąs.

Tai reakcijai galima pavartoti ir aliuminį, kuris sudaro amalgamą su išstumtu gyvsidabriu. Amalgamos aliuminis ore greitai oksiduojasi:

$$4Al(Hg) + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3 + 4Hg.$$

Atsipalaidavęs gyvsidabris toliau amalgamuoja aliuminį. Tokiu būdu oksiduojantis aliuminiui, Al_2O_3 sluoksnis tarytum auga metalo paviršiuje.

Rūgštys, sidabro ir vario druskos mažina tos reakcijos jautrumą, bet ja galima surasti net 0,002 mg gyvsidabrio, reikia tik, kad aliuminio paviršius nebūtų riebaluotas.

Sausi gyvsidabrio junginiai, kaitinami vamzdelyje su reduktoriais (C, KCN, HCOONa) ir bevandene soda, ant vamzdelio sienelių padaro pilką veidrodį, kurio gyvsidabris, patrynus degtuku ar filtravimo popieriumi, susitelkia lašeliais.

Lašų reakcijos. (a) Ant filtravimo popieriaus užlašinamas lašas prisotinto natrio nitrito, palaukiama, kol jis susigers, ir dedama tiriamojo tirpalo lašas, o šiam susigėrus,— dar natrio nitrito. Jei yra gyvsidabrio, atsiranda ruda dėmė nuo redukuoto smulkaus metalo.

Kiti katijonai reakcijai netrukdo, jei tiriamasis tirpalas nėra labai rūgštus.

Ši reakcija yra jautresnė vienvalenčiam gyvsidabriui.

(b) Filtravimo popierius įmirkomas alkoholiniu difenilkarbazido tirpalu, ir užlašinamas tiriamojo tirpalo lašas. Jei yra gyvsidabrio, atsiranda violetinė dėmė, tamsėjanti nuo amoniako. Toji reakcija tinka rasti gyvsidabrį greta kitų sieros vandenilio grupės katijonų, bet jai kenkia kadmis ir dideli vario kiekiai.

Vienvalentis gyvsidabris

Šarmai nusodina vienvalenčio gyvsidabrio druskų tirpaluose juodą oksidą, tirpstantį azoto ir sieros rūgštyse ir skylantį nuo šviesos ir šilumos:

$$Hg_2^{2+} + 2OH^- \rightarrow Hg_2O + H_2O,$$

$$Hg_2O \rightarrow HgO + Hg.$$

Amoniakas atpalaiduoja smulkų, juodą gyvsidabrį:

$$Hg_2Cl_2 + 2NH_3 \rightarrow Hg_2NH_2Cl + NH_4Cl,$$
$$Hg_2NH_2Cl \rightarrow HgNH_2Cl + Hg.$$

Chloridai nusodina baltą monochloridą, tirpstantį šiltoje koncentruotoje azoto rūgštyje ir bromo vandenyje:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2HCl \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2HNO_3;$$
$$3Hg_2Cl_2 + 8HNO_3 \rightarrow 3HgCl_2 + 3Hg(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O;$$
$$Hg_2Cl_2 + Br_2 \rightarrow HgCl_2 + HgBr_2.$$

Alavo dichloridas iš pradžių išskiria baltą gyvsidabrio monochloridą, kurį reagento perteklius redukuoja iki smulkaus, juodo gyvsidabrio:

$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow 2Hg + SnCl_4.$$

Sieros vandenilis ir sulfidai sudaro gyvsidabrio sulfido ir laisvo gyvsidabrio juodą mišinį:

$$Hg_2SO_4 + S^{2-} \rightarrow HgS + Hg + SO_4^{2-}.$$

Šarminių metalų karbonatai iš pradžių išskiria gelsvą karbonatą, tuojau skylantį į gyvsidabrio oksidą ir laisvą metalą:

$$Hg_2(NO_3)_2 + CO_3^{2-} \rightarrow Hg_2CO_3 + 2NO_3^-,$$
$$Hg_2CO_3 \rightarrow HgO + Hg + CO_2.$$

Jodidai, kai jų nedaug, sudaro žalią jodidą, kuris, veikiamas jodido pertekliumi, virsta kompleksinės druskos ir laisvo gyvsidabrio mišiniu:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2J^- \rightarrow Hg_2J_2 + 2NO_3^-,$$
$$Hg_2J_2 \rightarrow HgJ_2 + Hg,$$
$$HgJ_2 + 2KJ \rightarrow K_2[HgJ_4].$$

Chromatai kambario temperatūroje išskiria amorfines, rusvas, o virimo temperatūroje — raudonas, kristalines nuosėdas:

$$Hg_2(NO_3)_2 + CrO_4^{2-} \rightarrow Hg_2CrO_4 + 2NO_3^-.$$

Cianidai išskiria smulkų, pilką gyvsidabrį. Kartu čia pasidaro ir tirpus dvivalenčio gyvsidabrio cianidas:

$$Hg_2(NO_3)_2 + 2CN^- \rightarrow Hg + Hg(CN)_2 + 2NO_3^-.$$

Dvivalentis gyvsidabris

Šarmai išskiria geltoną oksidą:

$$Hg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Hg(OH)_2 \rightarrow HgO + H_2O.$$

Amoniakas nusodina baltas nuosėdas, tirpstančias karštame amonio chlorido tirpale ir rūgštyse:

$$HgCl_2 + 2NH_3 \rightarrow NH_2HgCl + NH_4Cl,$$
$$NH_2HgCl + NH_4Cl \rightarrow HgCl_2 \cdot 2NH_3;$$
$$NH_2HgCl + 2HCl \rightarrow HgCl_2 + NH_4Cl.$$

Sieros vandenilis išskiria baltas, paskui geltonas ir pagaliau juodas sulfido nuosėdas:

$$Hg^{2+} + H_2S \rightarrow HgS + 2H^+.$$

Iš pradžių čia darosi dvigubi gyvsidabrio sulfido ir chlorido junginiai. Jei yra kitų metalų jonų, gali pasidaryti gyvsidabrio sulfido ir tų metalų druskų kompleksiniai junginiai.

Gyvsidabrio sulfidas tirpsta oksiduojančiuose mišiniuose, pvz. druskos rūgštyje su vandenilio peroksidu ar su kalio chloratu. Jis tirpsta ir šarminių metalų sulfidų tirpaluose:

$$HgS + K_2S \rightarrow K_2[HgS_2].$$

Rūgštys, amonio chloridas ir didelis vandens kiekis suardo kompleksą ir vėl išskiria sulfidą:

$$K_2[HgS_2] + H_2O \rightarrow HgS + KHS + KOH.$$

Alavo dichloridas iš pradžių nusodina baltą monochloridą, o paskui — smulkų, juodą gyvsidabrį:

$$2HgCl_2 + SnCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + SnCl_4,$$
$$Hg_2Cl_2 + SnCl_2 \rightarrow 2Hg + SnCl_4.$$

Jodidai sudaro raudoną jodidą, tirpstantį rūgštyse ir šarminių metalų jodidų tirpaluose:

$$Hg^{2+} + 2J^- \rightarrow HgJ_2,$$
$$HgJ_2 + 2KJ \rightarrow K_2[HgJ_4].$$

Kalio tetrajodo-merkuroatas, Neslerio reagento pavadinimu, vartojamas amoniui surasti.

Rodanatai sudaro nuosėdas, tirpstančias reagento pertekliuje:

$$Hg^{2+} 2SCN^- \rightarrow Hg(SCN)_2,$$
$$Hg(SCN)_2 + 2SCN^- \rightarrow [Hg(SCN)_4]^{2-}.$$

Tetrarodano-merkuroatas sudaro netirpių būdingų kristalų su daugelio metalų jonais, pvz. su kobaltu, cinku, kadmiu, variu, todėl jis ir vartojamas tiems metalams surasti.

Hidrazino ir hidroksilamino druskos šarminėje terpėje redukuoja dvivalenčio gyvsidabrio druskas iki juodo, smulkaus metalo. Stiprios rūgštys trukdo redukuotis.

Reakcija su CuJ. Į vario sulfato tirpalą įpilama kalio jodido tirpalo, pasidariusios CuJ nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos kalio jodido tirpalu, kad būtų pašalintas laisvas jodas. Su gauta CuJ košele aptepamas popierius, kuris išdžiovinamas, laikant arti liepsnos. Tuomet ant išdžiūvusio CuJ užlašinamas tiriamojo tirpalo lašas. Jei yra gyvsidabrio, tuojau atsiranda raudona spalva:

$$4CuJ + 3Hg^{2+} \rightarrow Cu[HgJ_4] + 2Hg + 3Cu^{2+}.$$

Šiai reakcijai kenkia koncentruotos rūgštys ir didesni bismuto ir švino druskų kiekiai.

Difenilkarbazidas ir difenilkarbazonas nudažo Hg^{2+} druskų tirpalus mėlynai violetine spalva.

Ditizonas rūgščius Hg^{2+} druskų tirpalus nudažo geltonai oranžine spalva, o šarminius — raudonai.

Tionalidas stipriai rūgščiuose tirpaluose išskiria nuosėdas.

59. AUKSAS

Auksas yra geltonas, minkštas, sunkus ir kalus metalas. Jis yra visiškai atsparus oro deguoniui ir paskiroms rūgštims, bet tirpsta azoto bei druskos rūgščių, cianidų bei vandenilio peroksido mišiniuose ir bromo ar chloro vandenyje:

$$2Au + 6HNO_3 + 8HCl \rightarrow 2H[AuCl_4] + 6NO_2 + 6H_2O;$$
$$2Au + 4CN^- + H_2O_2 \rightarrow 2[Au(CN)_2]^- + 2OH^-;$$
$$2Au + 3Br_2 \rightarrow 2AuBr_3.$$

Auksas, veikiamas oro deguonies, tirpsta ir kalio bei natrio cianidų tirpale. Visi aukso junginiai suyra kaitinami:

$$AuCl_3 \rightarrow AuCl + Cl_2, \quad 2AuCl \rightarrow 2Au + Cl_2.$$

Pastaroji reakcija vyksta iš lėto ir nekaitinant. AuCl yra netirpus, o $AuCl_3$ tirpus. Analizėje paprastai užtinkami tik trivalenčio aukso junginiai, ypač $H[AuCl_4]$.

Šarmai koncentruotuose aukso druskų tirpaluose išskiria raudonai rusvą hidroksidą, tirpstantį šarmuose ir rūgštyse:

$$H[AuCl_4] + 4OH^- \longrightarrow Au(OH)_3 + 4Cl^- + H_2O,$$
$$Au(OH)_3 + KOH \longrightarrow KAuO_2 + 2H_2O.$$

Amoniakas nusodina gelsvų sprogstančių $Au(NH)Cl$ ir $Au(NH)NH_2$ nuosėdų.

Sieros vandenilis ir sulfidai šaltuose tirpaluose išskiria juodą sulfidą, o karštuose — rusvą auksą:

$$8H[AuCl_4] + 9H_2S + 4H_2O \longrightarrow 4Au_2S_2 + 32HCl + H_2SO_4;$$
$$8H[AuCl_4] + 3H_2S + 12H_2O \longrightarrow 8Au + 3H_2SO_4 + 32HCl.$$

Aukso sulfidas tirpsta azoto ir druskos rūgščių mišinyje, koncentruotoje druskos rūgštyje su kalio chloratu ir polisulfiduose:

$$Au_2S_2 + 8HCl + 18HNO_3 \longrightarrow 2H[AuCl_4] + 18NO_2 + 2H_2SO_4 + 10H_2O;$$
$$Au_2S_2 + K_2S_2 \longrightarrow 2KAuS_2.$$

Rūgštys suardo tioauratus.

Vandenilio peroksidas šarminiame tirpale išskiria beveik juodos spalvos aukso nuosėdas:

$$2H[AuCl_4] + 3H_2O_2 + 8OH^- \longrightarrow 2Au + 3O_2 + 8Cl^- + 8H_2O.$$

Jei aukso yra labai mažai, nuosėdų nepasidaro, tik tirpalas nusidažo rausva arba net melsva spalva.

Sieros dioksidas ar skruzdžių rūgštis virimo temperatūroje nusodina aukso nuosėdas:

$$2H[AuCl_4] + 3SO_2 + 6H_2O \longrightarrow 2Au + 3H_2SO_4 + 8HCl.$$

Oksalo rūgštis kambario temperatūroje iš lėto, o virimo temperatūroje greitai išskiria aukso nuosėdas.

Formaldehidas, hidroksilaminas ir hidrazinas išskiria auksą neutraliuose, rūgščiuose ir šarminiuose tirpaluose.

Metalai išstumia auksą iš jo junginių:

$$2H[AuCl_4] + 3Zn \longrightarrow 2Au + 3ZnCl_2 + 2HCl.$$

Purpuro reakcija. Į labai praskiestą tiriamąjį tirpalą (iki 100 ml) įpilama apie 0,5 ml prisotinto alavo dichlorido tirpalo ir smarkiai suplakama. Jei yra aukso, atsiranda purpuro spalva. Jei aukso labai mažai, spalva esti geltona. Alavo dichloridas čia redukuoja auksą, kurį adsorbuoja alavo tetrachlorido hidrolizės produktas — hidratuotas alavo dioksidas:

$$2H[AuCl_4] + 3SnCl_2 \longrightarrow 2Au + 3SnCl_4 + 2HCl,$$
$$SnCl_4 + 2H_2O \longrightarrow SnO_2 + 4HCl.$$

Reakcija su titano trichloridu. Labai praskiesti aukso druskų tirpalai, sumaišyti su titano trichlorido tirpalu, nusidažo mėlyna spalva. Jei yra daug aukso, virimo temperatūroje atsiranda ir mėlynų nuosėdų, susidedančių

iš hidratuoto titano oksido ir absorbuoto aukso. Ši reakcija pasiseka, esant per 0.001 mg aukso 10 ml tirpalo.

Reakcija su kalio jodidu. Maišant natrio šarmais pašarmintus aukso druskų tirpalus su kalio jodido tirpalu, atsiranda raudoni metalinio aukso milteliai:

$$2H[AuCl_4] + 6J^- \longrightarrow 2Au + 3J_2 + 8Cl^- + 2H^+.$$

Ta reakcija surandama iki 0,2 mg aukso, jei tik imama ne daugiau kaip 0,5 ml 1 n kalio jodido ir tirpale yra apie 1 ml 6 n natrio šarmų perteklius. Platina ir gyvsidabris reakcijai kenkia.

60. TALIS

Talis yra baltas, minkštas metalas. Jis tirpsta azoto ir sieros rūgštyse, bet netirpsta druskos rūgštyje:

$$2Tl + H_2SO_4 \longrightarrow Tl_2SO_4 + H_2.$$

Vienvalenčio talio junginiai yra patvarūs, jų neoksiduoja azoto rūgštis. Chloras, bromas ir azoto bei druskos rūgščių mišinys oksiduoja vienvalentį talį iki trivalenčio. Analizėje dažniau pasitaiko bespalvio, vienvalenčio talio. TlCl, TlBr, TlJ, Tl_2S ir Tl_2CrO_4 yra netirpūs, o oksidas tirpsta, virsdamas stipriais šarmais.

Sausi talio junginiai nudažo liepsną žalia spalva.

Vienvalentis talis

Vienvalenčio talio jonas yra bespalvis. Savybėmis jis primena šarminių metalų jonus, o jo halogenidų, sulfido ir chromato netirpumas daro jį panašų į sidabrą ir šviną.

Sieros vandenilis neutraliuose ar acto rūgštimi parūgštintuose vienvalenčio talio druskų tirpaluose išskiria juodas nuosėdas, tirpstančias mineralinėse rūgštyse:

$$2Tl^+ + H_2S \longrightarrow Tl_2S + 2H^+.$$

Talio sulfidas, laikomas ore, lengvai oksiduojasi iki sulfato.

Amonio sulfidas išskiria talį kaip sulfidą.

Druskos rūgštis nusodina sunkias, baltas TlCl nuosėdas, beveik netirpstančias vandenyje ir praskiestoje druskos rūgštyje.

Kalio jodidas ir labai praskiestuose tirpaluose išskiria geltonas TlJ nuosėdas.

Kalio chromatas sudaro geltonas nuosėdas, netirpstančias šaltose azoto ir sieros rūgštyse:

$$2Tl^+ + K_2CrO_4 \longrightarrow Tl_2CrO_4 + 2K^+.$$

Kalio heksaciano-feriatas šarminiuose tirpaluose oksiduoja vienvalentį talį iki trivalenčio ir išskiria hidroksido nuosėdas:

$$2Tl^+ + 4[Fe(CN)_6]^{3-} + 6OH^- \longrightarrow 2Tl(OH)_3 + 4[Fe(CN)_6]^{4-}.$$

Aliuminio sulfatas su talio (I) sulfatu pamažu sudaro bespalvius, blizgančius talio aliuminio alūno oktaedrus:

$$Tl_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 12H_2O \longrightarrow 2TlAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O.$$

Cinkas, aliuminis ar magnis išstumia talį smulkių, juodų kristalų pavidalu:

$$2Tl^+ + Zn \longrightarrow 2Tl + Zn^{2+}.$$

Lašų reakcija. Ant filtravimo popieriaus užlašinama lašas prisotinto fosfomolibdeno rūgšties tirpalo. Į gautos dėmės vidurį dedama po lašą tiriamojo tirpalo ir bromo vandenilio rūgšties. Jei yra talio, atsiranda mėlyna dėmė. Šia reakcija randama 0,13 gamos talio. Reakcijai kenkia varis (I), alavas (2), stibis (3) ir geležis (2).

Mikrokristaloskopines reakcijas rodo talis (I) su hidroheksachloroplateatu ir su $Na_2PbCu(NO_2)_6$ kaip kalis.

Trivalentis talis

Trivalenčio talio druskos lengvai hidrolizuojasi tirpaluose, o sausos kaitinamos suskyla.

Šarmai ir amoniakas trivalenčio talio druskų tirpaluose nusodina rudas nuosėdas, sunkiai tirpstančias rūgštyse ir netirpstančias šarmuose:

$$Tl^{3+} + 3OH^- \longrightarrow Tl(OH)_3.$$

Sieros vandenilis redukuoja trivalentį talį iki vienvalenčio, kuris, neutralizavus tirpalą, išsiskiria kaip sulfidas:

$$Tl^{3+} + H_2S \longrightarrow Tl^+ + S + 2H^+, \quad 2Tl^+ + H_2S \longrightarrow Tl_2S + 2H^+.$$

Kalio jodidas redukuoja trivalentį talį iki vienvalenčio ir nusodina geltoną TlJ:

$$Tl^{3+} + 3KJ \longrightarrow TlJ + J_2 + 3K^+.$$

61. VARIS

Varis yra geltonai raudonas, vidutinio kietumo, sausam orui atsparus metalas. Jisai tirpsta azoto rūgštyje ir koncentruotoje karštoje sieros rūgštyje:

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O;$$
$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Vienvalenčio vario junginiai yra nepatvarūs, tik Cu_2O, CuCl, CuBr, CuJ, CuCN ir CuSCN yra netirpūs ir patvarūs. Tirpaluose varis esti mėlynas, dvivalentis jonas. Cu^{2+} nitratas, chloridas,

sulfatas ir acetatas yra tirpūs. Netirpieji vario junginiai, išskyrus CuS, tirpsta amoniako ir kalio cianido tirpaluose.

Sausi vario junginiai nudažo liepsną žalia spalva, o suvilgyti druskos rūgštimi — šviesiai melsva.

Šarmai vario druskų tirpaluose išskiria mėlyną hidroksidą, tirpstantį rūgštyse, amoniake ir net koncentruotuose šarmuose:

$$Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2,$$
$$Cu(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + 2H_2O;$$
$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-;$$
$$Cu(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CuO_2 + 2H_2O.$$

Virinamas vandenyje, vario hidroksidas virsta juodu oksidu:

$$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O.$$

Jei vario druskų tirpale yra glicerino, vyno rūgšties ar kitų organinių junginių, turinčių hidroksilo grupių, tai nuo šarmų nenusėda vario hidroksidas, bet tirpalas tampa mėlynas, nes susidaro kompleksai.

Amoniakas iš pradžių nusodina mėlynai žalių vario oksiddruskų, kurios ištirpsta, dedant daugiau amoniako. Tirpalas tuomet įgauna mėlyną spalvą nuo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ komplekso.

Reakcija nėra labai jautri, bet ji tinka didesniems vario kiekiams rasti. Nikelis ir iš dalies kobaltas kenkia šiai reakcijai, nes tų metalų jonai taip pat sudaro spalvotus kompleksus.

Sieros vandenilis nelabai rūgščiame tirpale (iki 4 n HCl) išskiria rusvai juodas vario sulfidų nuosėdas, netirpstančias neoksiduojančiose praskiestose rūgštyse ir šarminių metalų sulfiduose, bet tirpstančias karštoje praskiestoje azoto rūgštyje ir gerokai tirpstančias polisulfidų tirpaluose:

$$Cu^{2+} + H_2S \rightarrow CuS + 2H^+;$$
$$2Cu^{2+} + 2H_2S \rightarrow Cu_2S + S + 4H^+;$$
$$3CuS + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 3S + 2NO + 4H_2O.$$

Jodidai lėtai išskiria rusvai baltą vario (I) jodidą, bet išsiskyręs jodas tirpalą ir nuosėdas nudažo rusva spalva:

$$2CuSO_4 + 4J^- \rightarrow 2CuJ + J_2 + 2SO_4^{2-}.$$

Kalio heksaciano-feroatas nusodina rudai raudonas nuosėdas:

$$2Cu^{2+} + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Cu_2[Fe(CN)_6] + 4K^+.$$

Nuosėdos blogai tirpsta praskiestose rūgštyse. Jei yra mažai vario, nuosėdų nepasidaro, tik tirpalas nusidažo raudonai rusva spalva.

Reakcija pavyksta, jei yra per 0,01 mg vario 2 ml tirpalo; reikia tik išgarinti mineralines rūgštis arba pridėti natrio acetato joms sujungti.

Trivalentė geležis kenkia reakcijai, o kalio, natrio ir amonio chloridai bei amoniakas ir šarmai mažina reakcijos jautrumą.

Metalai — aliuminis, cinkas, magnis ir geležis — išstumia varį iš jo druskų raudonų miltelių pavidalu.

Reakcija su KBr. Į koncentruotą KBr tirpalą, parūgštintą koncentruota sieros rūgštimi, įlašinama pora lašų tiriamojo tirpalo. Jei yra vario, atsiranda raudona $H[CuBr_3] \cdot H_2O$ spalva.

Natrio tiosulfatas virimo temperatūroje išskiria juodą Cu_2S:

$$2Cu^{2+} + 3S_2O_3^{2-} \rightarrow Cu_2S_2O_3 + S_4O_6^{2-},$$
$$Cu_2S_2O_3 + H_2O \rightarrow Cu_2S + H_2SO_4.$$

Amonio tetrarodano-merkuroatas sudaro geltonai žalias, kristalines nuosėdas (žr. 31 pav.):

$$Cu^{2+} + [Hg(SCN)_4]^{2-} + H_2O \rightarrow Cu[Hg(SCN)_4] \cdot H_2O.$$

Jei tirpale yra cinko, nuosėdos nusidažo violetine spalva.

Rubeano rūgšties alkoholinis tirpalas amoniakiniuose ar silpnai rūgščiuose tirpaluose išskiria juodas nuosėdas, netirpstančias amoniake ir praskiestose rūgštyse:

$$Cu^{2+} + (NH : C \cdot SH)_2 \rightarrow$$
$$\rightarrow (NH : C \cdot S)_2Cu + 2H^+.$$

Jei vario mažai, atsiranda žalsva tirpalo spalva.

Kupferonas parūgštintuose vario druskų tirpaluose nusodina pilkai baltas nuosėdas.

Ditizonas nudažo rūgščius vario druskų tirpalus violetine, o šarminius — raudonai ruda spalva.

31 pav. $Cu[Hg(SCN)_4] \cdot H_2O$ kristalai

Lašų reakcija. Ant filtravimo popieriaus užlašinama po lašą tiriamojo tirpalo, benzidino tirpalo ir prisotinto KBr tirpalo. Jei yra vario, atsiranda mėlyna dėmė. Reakcijai kenkia Fe^{2+} ir Ag^+.

Mikrokristaloskopinė reakcija. Į tiriamojo tirpalo lašą pridedama acto rūgšties ir kristaliukas švino acetato. Kai jis ištirpsta, įmetamas kristaliukas kalio nitrito. Jei yra vario, išsiskiria pro mikroskopą matomi, juodi $K_2[PbCu(NO_2)_6]$ kubai (žr. 23 psk., 19 pav.). Reakcijos jautrumas 1 : 33 000. Reakcija pavyksta, tik esant nitrito pertekliui ir kadmio kiekiui ne didesniam kaip 100, o švino — ne didesniam kaip 1000 kartų už vario.

62. KADMIS

Kadmis yra baltas, kalus, rūgštyse tirpstąs metalas:

$$Cd + 2HCl \rightarrow CdCl_2 + H_2.$$

Tirpaluose jisai esti bespalvis, dvivalentis jonas. Kadmio halogenidai, acetatas, nitratas ir sulfatas yra tirpūs. Netirpieji kadmio junginiai, išskyrus CdS, ištirpsta mineralinėse rūgštyse ir kalio cianido bei jodido tirpaluose.

Šarmai, amoniakas ir karbonatai kadmio druskų tirpaluose išskiria baltas nuosėdas, tirpstančias rūgštyse ir amoniako bei amonio karbonato pertekliuje:

$$Cd^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cd(OH)_2;$$
$$Cd(OH)_2 + 4NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-;$$
$$Cd(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Cd^{2+} + 2H_2O.$$

Sieros vandenilis ir sulfidai nelabai rūgščiuose tirpaluose išskiria geltoną sulfidą, tirpstantį karštose praskiestose rūgštyse:

$$Cd^{2+} + S^{2-} \rightarrow CdS,$$
$$CdS + 2H^+ \rightarrow Cd^{2+} + H_2S.$$

Amonio perchloratas kadmio druskų tirpaluose koncentruotame amoniake išskiria baltas, kristalines nuosėdas:

$$Cd^{2+} + 2NH_4ClO_4 + 4NH_3 \rightarrow [Cd(NH_3)_4](ClO_4)_2 + 2NH_4^+.$$

Kalio cianidas sudaro baltas nuosėdas, tirpstančias reagento pertekliuje:

$$Cd^{2+} + 2CN^- \rightarrow Cd(CN)_2,$$
$$Cd(CN)_2 + 2CN^- \rightarrow [Cd(CN)_4]^{2-}.$$

Reakcija su natrio hidrokarbonatu. Į neutralų ar silpnai rūgštų tiriamąjį tirpalą įpilama 3—4 ml 10% amonio chlorido tirpalo ir sumaišoma su lygiu tūriu prisotinto natrio hidrokar-

bonato tirpalo. Jei yra bent 0,1 mg kadmio 1 ml tirpalo, atsiranda baltų nuosėdų.

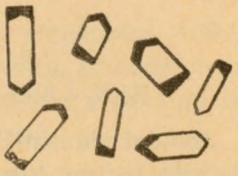
Kalio heksaciano-feroatas nusodina baltas, rūgštyse tirpstančias nuosėdas.

Mikrokristaloskopinė reakcija. Į neutralaus ar silpnai rūgštaus tiriamojo tirpalo lašą įlašinamas amonio tetrarodano-merkuroato tirpalo lašas. Jei yra kadmio, išsiskiria bespalvės prizmės ar kvadratai:

$$Cd^{2+} + [Hg(SCN)_4]^{2-} \rightarrow Cd[Hg(SCN)_4].$$

Jei yra kobalto, gaunami mišrūs žydros ar mėlynos spalvos kristalai, o trivalentė geležis arba varis (2) nudažo kristalus violetine spalva.

Reagentui paruošti ištirpinama 5 g gyvsidabrio dichlorido ir 5 g amonio rodanato 6 ml vandens.



32 pav. $Cd[Hg(SCN)_4]$ kristalai

Chinaldino rūgštis neutraliuose ar acto rūgštimi parūgštintuose tirpaluose išskiria baltas, kristalines nuosėdas.

Ditizono reakcija. Į ditizono tirpalą CCl_4 pridėjus neutralaus ar šarminio kadmio druskos tirpalo, atsiranda rausva spalva.

Difenilkarbazidas nuo kadmio druskų įgauna mėlynai violetinę spalvą.

Dinitrodifenilkarbazido reakcija. Į tiriamąjį tirpalą įpilama NaOH tirpalo, dinitrodifenilkarbazido ir formalino. Jei yra kadmio, išsiskiria mėlynai žalios nuosėdos.

Brucinas ir prisotintasis NaBr tirpalas nusodina baltas, kristalines nuosėdas.

63. BISMUTAS

Bismutas yra rausvai baltas, trapus, sunkus metalas. Jisai tirpsta azoto rūgštyje ir karštoje koncentruotoje sieros rūgštyje:

$$Bi + 4HNO_3 \rightarrow Bi(NO_3)_3 + NO + 2H_2O,$$
$$2Bi + 6H_2SO_4 \rightarrow Bi_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O.$$

Tirpaluose bismutas esti bespalvis, trivalentis jonas. Stiprūs oksidatoriai trivalenčio bismuto junginius paverčia nepatvariais penkiavalenčio bismuto junginiais. Vanduo hidrolizuoja nelabai

rūgščius bismuto druskų tirpalus ir išskiria baltas oksidruskas. Iš netirpių bismuto junginių svarbūs yra $Bi(OH)_3$, $BiO(OH)$, Bi_2S_3, $BiPO_4$, $(BiO)_2Cr_2O_7$, $BiOCl$, $BiOJ$ ir kai kurie kiti.

Šarmai ir amoniakas išskiria baltas bismuto hidroksido ir oksidruskų nuosėdas, kurios ilgainiui, ypač šildant, virsta gelsvu metahidroksidu, $BiO(OH)$. Išskirtosios nuosėdos beveik netirpsta reagentų pertekliuje, bet lengvai tirpsta rūgštyse:

$$Bi(OH)_3 + 3H^+ \rightarrow Bi^{3+} + 3H_2O.$$

Sulfidai sudaro rusvai juodą bismuto sulfidą, netirpstantį sulfiduose ir šarmuose, bet tirpstantį vidutiniškai praskiestoje druskos rūgštyje ir šiltoje praskiestoje azoto rūgštyje:

$$2Bi^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow Bi_2S_3;$$
$$Bi_2S_3 + 6HCl \rightarrow 2BiCl_3 + 3H_2S;$$
$$Bi_2S_3 + 8HNO_3 \rightarrow 2Bi(NO_3)_3 + 2NO + 3S + 4H_2O.$$

Jodidai vidutiniškai koncentruotuose tirpaluose išskiria juodą bismuto jodidą, tirpstantį reagento pertekliuje:

$$Bi^{3+} + 3J^- \rightarrow BiJ_3,$$
$$BiJ_3 + J^- \rightarrow [BiJ_4]^-.$$

Praskiedus tirpalą, nusėda oranžinis oksijodidas:

$$[BiJ_4]^- + H_2O \rightarrow BiOJ + 3J^- + 2H^+.$$

Tai reakcijai kenkia varis, trivalentė geležis ir švinas.

Reakcija su alavo dichloridu (su stanitu). Į kelis alavo dichlorido tirpalo lašus įpilama 5 ml kalio ar natrio šarmų tirpalo:

$$SnCl_2 + 3NaOH \rightarrow NaHSnO_2 + 2NaCl + H_2O.$$

Šarmų reikia dėti tiek, kad išsiskyrusios nuosėdos ištirptų. Į taip gautą skaidrų stanito tirpalą įlašinami keli lašai tiriamojo tirpalo. Jei yra bismuto, tuojau atsiranda juodų nuosėdų:

$$2Bi^{3+} + 3NaHSnO_2 + 9NaOH \rightarrow 2Bi + 3Na_2SnO_3 + 6Na^+ + 6H_2O.$$

Galima stanito tirpalą pilti tiesiog ant bismuto hidroksido nuosėdų, kurios nuo stanito pajuosta.

Stovėdami ar virinami, stanito tirpalai patys gali išskirti smulkaus alavo juodų nuosėdų:

$$2NaHSnO_2 \rightarrow Na_2SnO_3 + Sn + H_2O.$$

Todėl bismutui surasti tetinka ką tik paruoštas stanito tirpalas.

Švino druskos taip pat čia gali išskirti smulkų, juodą šviną, bet reakcija su švinu įvyksta tik po keliolikos minučių.

Reakcija su cinchonino jodidu. Filtravimo popierius suvilgomas cinchonino jodido tirpalu, ir užlašinamas tiriamojo tirpalo lašas. Jei yra bismuto, atsiranda raudonai oranžinė dėmė.

Kai tirpale, be bismuto, yra vario, kadmio, gyvsidabrio ir švino, dėmės centras esti baltas nuo gyvsidabrio, toliau nuo centro — raudonai oranžinis bismuto ratas, paskui geltona švino zona ir pagaliau — išorinė juoda zona.

Reakcija dar pavyksta, kai tirpalo laše šalia 0,01 mg bismuto esti 0,8 mg vario, 0,5 mg švino ir 0,3 mg gyvsidabrio.

Reakcijai kenkia rūgštys.

Reagentas paruošiamas, ištirpinus 1 g cinchonino 100 ml vandens. Jei cinchoninas ir šildomas neištirpsta, pridedama truputis praskiestos azoto rūgšties ir vėl pašildoma. Prie ataušinto skaidraus skysčio pridedama 2 g kalio jodido.

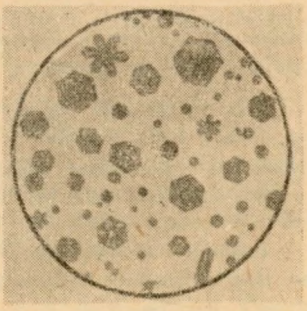
Kalio bichromatas išskiria geltonas nuosėdas, tirpstančias rūgštyse, bet netirpstančias šarmuose:

$$2Bi^{3+} + Cr_2O_7^{2-} + 2H_2O \rightarrow (BiO)_2Cr_2O_7 + 4H^+.$$

Dinatrio hidrofosfatas nusodina baltas nuosėdas, netirpstančias praskiestoje azoto rūgštyje:

$$Bi^{3+} + 2HPO_4^{2-} \rightarrow BiPO_4 + H_2PO_4^-.$$

Mikrokristaloskopinė reakcija. Į tiriamojo tirpalo lašą, silpnai parūgštintą HCl, įdedama po kristaliuką KJ ir RbCl ar CsCl. Jei yra bismuto, susidaro raudoni, šešiakampiai $Cs_2[BiJ_5] \cdot 2{,}5H_2O$ kristalai. Panašius kristalus sudaro ir Sb^{3+}. Dideli Pb^{2+} ir Sn^{4+} kiekiai kenkia reakcijai.



33 pav. $Cs_2[BiJ_5] \cdot 2{,}5H_2O$ kristalai

Ditizono reakcija. Praskiestas ir parūgštintas bismuto druskos tirpalas pakeičia žalią reagento spalvą geltonai oranžine.

Kupferonas rūgščiuose tirpaluose išskiria baltas nuosėdas.

Tiošlapalas, ištirpintas azoto rūgštyje, nudažo bismuto druskų tirpalus geltonai.

Tionalidas rūgščiuose tirpaluose išskiria juodas nuosėdas.

Pirogalolas, silpnai rūgščiuose tirpaluose virinamas, sudaro smulkias kristalines, geltonas nuosėdas.

64. PALADIS

Paladis yra baltas, nekietas metalas. Jis tirpsta azoto rūgštyje:

$$3Pd+8HNO_3 \longrightarrow 3Pd(NO_3)_2+2NO+4H_2O.$$

Žinomi ir keturvalenčio paladžio nepatvarūs junginiai. Todėl analizėje, paprastai, pasitaiko tik dvivalentis paladis. Paladžio jonai yra rausvi arba geltoni.

Kaitinami paladžio junginiai palieka laisvą metalą.

Šarmai ir šarminių metalų karbonatai paladžio druskų tirpaluose išskiria raudonai rudą hidroksidą, tirpstantį druskos rūgštyje:

$$Pd^{2+}+2OH^- \longrightarrow Pd(OH)_2.$$

Jei iš karto pridedama daug šarmų, paladžio hidroksidas nenusėda, bet virsta zoliu ir nudažo tirpalą šviesiai geltonai.

Sieros vandenilis ir rūgščiuose, ir neutraliuose tirpaluose išskiria juodą sulfidą, netirpstantį sulfidų tirpaluose:

$$Pd^{2+}+S^{2-} \longrightarrow PdS.$$

Amoniakas nusodina rausvas nuosėdas, tirpstančias amoniako pertekliuje. Susidariusį kompleksą suardo druskos rūgštis, išskirdama geltonas nuosėdas, kurios yra rausvųjų nuosėdų izomeras:

$$PdCl_2+2NH_3 \longrightarrow [Pd(NH_3)_2Cl_2],$$
$$[Pd(NH_3)_2Cl_2]+2NH_3 \longrightarrow [Pd(NH_3)_4]Cl_2,$$
$$[Pd(NH_3)_4]Cl_2+2HCl \longrightarrow [Pd(NH_3)_2Cl_2]+2NH_4Cl.$$

Kalio jodidas rūgščiame tirpale sudaro juodą jodidą, tirpstantį reagento pertekliuje ir cianidų tirpaluose:

$$Pd^{2+}+2J^- \longrightarrow PdJ_2.$$

Alfa nitrozo-beta naftolio prisotintasis tirpalas 50% acto rūgštyje išskiria didelio tūrio, raudonai rudas $Pd(C_{10}H_6)_2O_2(NO)_2$ nuosėdas. Kiti, paladžiui gimininigi, metalai nerodo tos reakcijos.

Reduktoriai — metalai, alkoholis, dvivalentė geležis, sieros dioksidas ir kiti — redukuoja paladį iki laisvo metalo.

Reakcija su $Hg(CN)_2$ ir $SnCl_2$. Ant filtravimo popieriaus užlašinama po lašą prisotinto gyvsidabrio dicianido tirpalo, tiriamojo tirpalo ir vėl cianido. Paladis lieka dėmės viduryje, o auksas ir platina išplaunami į dėmės pakraščius. Keliais vandens lašais galima dar toliau nuplauti auksą ir platiną, ir pridėti lašą alavo dichlorido tirpalo. Jei yra paladžio, atsiranda

oranžinė ar geltona spalva (koncentracija turi būti ne mažesnė kaip 1 : 50 000).

Reakcija su dimetilglioksimu. Tiriamojo tirpalo lašas sausai išgarinamas ant stiklelio, ir liekanos suvilgomos prisotintu dimetilglioksimo tirpalu, sudarytu iš 95% alkoholio ir 5% acto rūgšties lygių tūrių mišinio. Jei yra paladžio, pasidaro geltonų adatų pavidalo paladžio dimetilglioksimo kristalai, gerai matomi pro mikroskopą.

Reakcijos jautrumas yra 0,005 gamos. Reakcijai kenkia tik dideli kai kurių kitų metalų druskų kiekiai.

65. RODIS

Tik labai smulkus rodis ištirpsta azoto ir druskos rūgščių mišinyje. Analizėje, paprastai, pasitaiko tik trivalentis rodis. Rodžio trichloridas ir kai kurie kiti to metalo junginiai savo ypatybėmis primena trivalenčio chromo junginius. Trivalenčio rodžio druskos yra raudonos spalvos.

Sieros vandenilis rodžio druskų tirpaluose iš lėto išskiria juodą trisulfidą, tirpstantį koncentruotoje azoto rūgštyje bei druskos ir azoto rūgščių mišinyje:

$$2Rh^{3+} + 3S^{2-} \longrightarrow Rh_2S_3.$$

Šarmai tik po kurio laiko tesudaro geltonas hidratuoto hidroksido nuosėdas. Tos nuosėdos ištirpsta šarmų pertekliuje, bet, tirpalą virinant, išsiskiria jau rusvai juodas, nehidratuotas hidroksidas.

Kalio nitritas, šildomas su natrio heksachloro-rodiatu, nusodina geltonai oranžines nuosėdas, tirpstančias druskos rūgštyje:

$$Na_3[RhCl_6] + 6KNO_2 \longrightarrow K_3[Rh(NO_2)_6] + 3NaCl + 3KCl.$$

Pro mikroskopą tos nuosėdos matyti kaip geltoni kubai. Ši reakcija pavyksta, kai rodžio koncentracija didesnė už 1 : 10 000.

Skruzdžių rūgštis, esant amonio acetato, redukuoja rodžio druskas iki juodo, rūgštyse netirpstančio metalo.

Cinkas rūgščiame tirpale redukuoja rodžio druskas iki juodo metalo.

66. RUTENIS

Rutenis netirpsta rūgštyse. Lydomas su šarmais ir salietra, jis sudaro rutenatus, o kaitinamas ore — geltoną, lakų tetroksidą, panašų į osmio tetroksidą.

$$Ru + 3KNO_3 + 2KOH \longrightarrow K_2RuO_4 + 3KNO_2 + H_2O.$$

Kaitinant rutenio mišinį su kalio chloridu chloro atmosferoje, gaunamas kalio heksachloro-ruteneatas, nudažąs tirpalus geltonai oranžine spalva:

$$Ru + 2Cl_2 + 2KCl \longrightarrow K_2[RuCl_6].$$

Junginiuose rutenis esti įvairaus valentingumo.

Sieros vandenilis rutenio junginių tirpaluose tik po kurio laiko išskiria rudų sulfidų.

Kalio rodanatas, kai nėra kitų platinos šeimos metalų, iš pradžių nudažo tirpalą raudonai, paskui purpurine ir pagaliau — violetine spalva.

Šarmai trivalenčio rutenio druskų tirpaluose nusodina juodą trivalenčio rutenio hidroksidą, netirpstantį reagento pertekliuje, bet tirpstantį rūgštyse.

Cinkas nudažo rutenio chlorido tirpalus mėlyna spalva, kuriai netrukus pranykus, išsiskiria laisvas rutenis.

Tiošlapalas parūgštintus šildomus tirpalus nudažo mėlyna spalva. Amoniakas paverčia tą spalvą rausva. Parūgštinus tirpalą, vėl atsiranda mėlyna spalva.

Osmis rodo tokią pat reakciją, bet gautoji spalva nuo amoniako nepakinta.

67. OSMIS

Gabalinis osmis netirpsta rūgštyse. Osmio miltelius oksiduoja ne tik oksiduojančios rūgštys, bet ir oro deguonis. Osmis oksiduojasi iki savotiško kvapo, balto ar geltono, lakaus osmio tetroksido:

$$Os + 2O_2 \longrightarrow OsO_4.$$

Osmio tetroksidas tirpsta šarmuose, o toks tirpalas, veikiamas nestipriais reduktoriais, sudaro lengvai besihidrolizuojančius, spalvotus (violetiniai, žali) osmatus:

$$OsO_4 + 2KOH + C_2H_5OH \longrightarrow K_2OsO_4 + CH_3CHO + 2H_2O.$$

Stipresni reduktoriai osmio junginius tirpaluose, o silpni reduktoriai (netgi mėsa) sausus aštuonvalenčio osmio junginius redukuoja iki juodo, netirpaus dioksido.

Analizėje, paprastai, pasitaiko osmio tetroksidas.

Sieros vandenilis iš pradžių nudažo tirpalą ruda spalva, bet, pridėjus rūgšties, išsiskiria rudas tetrasulfidas, netirpstąs karbonatų, sulfidų ir šarmų tirpaluose:

$$OsO_4 + 4H_2S \longrightarrow OsS_4 + 4H_2O.$$

Cinkas ir kiti metalai išstumia laisvą osmį iš jo junginių.

Reakcija su tiošlapalu. Šildomi osmio tetroksido tirpalai su tiošlapalo pertekliumi ir keliais lašais druskos rūgšties nusidažo raudonai.

Sieros dioksidas nudažo tirpalus geltonai, rausvai rudai, žaliai ir pagaliau mėlynai.

Kalio jodido reakcija. Į 2 ml 1% KJ tirpalo įlašinama 20 lašų koncentruotos sieros rūgšties ir lašas tiriamojo tirpalo. Jei yra osmio, tirpalas nusidažo žalia $H_2[OsJ_4]$ spalva.

Alavo dichloridas išskiria rudas nuosėdas, tirpstančias druskos rūgštyje.

68. KETVIRTOSIOS KATIJONŲ GRUPĖS MIŠINIO ANALIZĖ

Ketvirtajai grupei, paprastai, priskiriami Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+} ir Bi^{3+} jonai. Jų sulfidų tirpumo sandaugos yra daug mažesnės už trečiosios grupės sulfidų. Todėl ketvirtosios

grupės metalų sulfidai išsiskiria iš tirpalo ne tik veikiami amonio sulfido, bet ir sieros vandenilio, sudarančio labai mažą S^{2-} jonų koncentraciją tirpale. Šiuo atveju sulfidai nusėda net ir esant rūgščių, kurių vandenilio jonai smarkiai sumažina S^{2-} jonų koncentraciją (žr. 20 psk.). Dėl tos priežasties ketvirtosios grupės sulfidai nusėda ir atsiskiria nuo trečiosios grupės jonų, leidžiant H_2S į rūgščius analizuojamus tirpalus. Vadinasi, rūgščiame tirpale IV grupės grupiniu reagentu laikomas H_2S:

$$2Ag^+ + S^{2-} \rightarrow Ag_2S, \quad Cu^{2+} + S^{2-} \rightarrow CuS,$$
$$Hg_2^{2+} + S^{2-} \rightarrow Hg_2S, \quad 2Bi^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow Bi_2S_3.$$

Skirstymas į pogrupius. Ketvirtosios grupės jonai, atsižvelgiant į skirtingą chloridų tirpumą, skirstomi į sidabro ir vario pogrupius. Sidabro pogrupį sudaro Ag^+, Hg_2^{2+} ir Pb^{2+} jonai, kurių chloridai netirpsta vandenyje:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl, \quad Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightarrow Hg_2Cl_2,$$
$$Pb^{2+} + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2.$$

Taigi, sidabro pogrupio reagentu laikomas HCl, kuris nusodina netirpius sidabro, gyvsidabrio (I) ir švino chloridus ir juos atskiria nuo vario, bismuto ir kadmio.

Sidabro pogrupio analizė. Į kūginį mėgintuvėlį įlašinama 2 lašai koncentruoto HCl ir 25 lašai skaidraus arba drumsto tiriamojo tirpalo. Kai tiriamoji medžiaga kieta, jos trupinėlis apipilamas 2 lašais koncentruoto HCl ir 25 lašais vandens. Vienu ar kitu būdu gautas mišinys gerai sumaišomas, centrifuguojamas, o nuosėdos perplaunamos šaltu, HCl parūgštintu vandeniu. Centrifugatas (a) išpilamas lauk. Nuosėdose (b) esti AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$ ir $PbSO_4$. Nuosėdose surandamas sidabras, gyvsidabris ir švinas, kaip 70 psk. aprašyta.

Vario pogrupio analizė. Analizei paimama 20 lašų tirpalo. Jei tirpalas neskaidrus, įlašinama pora lašų azoto rūgšties ir pašildoma, kad drumstumas pradingtų. Analizuojamoji kieta medžiaga ištirpinama 20 lašų azoto rūgštimi parūgštinto vandens. Vienu ar kitu būdu gautame skaidriame tirpale surandamas bismutas, varis ir kadmis, kaip 70 psk. aprašyta.

Sidabro ir vario pogrupių analizė. Į kūginį mėgintuvėlį įlašinama 2 lašai koncentruoto HCl ir 20 lašų skaidraus ar drumsto tiriamojo tirpalo. Analizuojant kietą medžiagą, jos trupinėlis

apipilamas 2 lašais koncentruoto HCl ir 20 lašų vandens. Gautasis mišinys gerai sumaišomas, centrifuguojamas, o nuosėdos perplaunamos HCl parūgštintu vandeniu. Nuosėdose esti AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$ ir $PbSO_4$. Jose surandamas sidabras, gyvsidabris ir švinas taip, kaip 70 psk. aprašyta. Centrifugate esti vario, bismuto, kadmio ir švino, kurie surandami taip, kaip 70 psk. aprašyta.

69. KETVIRTOSIOS IR TREČIOSIOS KATIJONŲ GRUPIŲ MIŠINIO ANALIZĖ

Pirmiausia tiriamojoje medžiagoje ieškoma Fe^{2+} ir Fe^{3+}, kaip trečiosios grupės analizėje (žr. 55 psk.) aprašyta, nes darbo eigoje tų jonų valentingumas gali pakisti. Į kūginį mėgintuvėlį įlašinama 2 lašai koncentruoto HCl, 25 lašai tiriamojo tirpalo drauge su sudrumstomis nuosėdomis, gerai sumaišoma, centrifuguojama, ir nuosėdos perplaunamos šaltu, HCl parūgštintu vandeniu.

Nuosėdose esti AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, $PbSO_4$ ir bismuto oksidruskų. Sidabras, gyvsidabris ir švinas jose surandamas taip, kaip 70 psk. aprašyta.

Filtrate sieros vandeniliu atskiriamas vario pogrupis nuo trečiosios grupės jonų (žr. 70 psk.). Atskirti vario pogrupio sulfidai ištirpinami azoto rūgštyje ir analizuojami sisteminiu ar glicerininiu būdu.

Vario pogrupio sulfidų centrifugatas nugarinamas, siera atskiriama ir analizuojama, kaip 54 psk. aprašyta.

70. PIRMŲJŲ KETURIŲ KATIJONŲ GRUPIŲ MIŠINIO ANALIZĖ

Tiriamojoje medžiagoje pirmiausia ieškoma NH_4^+, Fe^{2+} ir Fe^{3+}, kaip 55 psk. aprašyta. Tuomet į kūginį mėgintuvėlį įlašinama 2 lašai koncentruoto HCl ir 25 lašai tiriamojo tirpalo drauge su sudrumstomis nuosėdomis (jei jų yra); gerai sumaišoma ir centrifuguojama. Centrifugate (a) esti I, II, III grupių ir IV grupės antrosios pogrupės katijonų (Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}), o nuosėdose (b) — AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$ ir Bi (Sb bei Sn) oksidruskos. Nuosėdos (b) perplaunamos šaltu vandeniu, į kurį įlašinama pora lašų 2 n HCl.

Švinui rasti nuosėdos (b) apipilamos 10 lašų vandens, sušildomos ir keliuose gauto tirpalo lašuose atliekamos švino reakcijos su $K_2Cr_2O_7$ ir KJ (žr. 57 psk.).

Rastąjį šviną reikia atskirti. Tam tikslui nuosėdos (b) apipilamos 2—3 ml vandens, pašildoma beveik iki virimo, greitai centrifuguojama, ir centrifugatas ($PbCl_2$) išpilamas lauk.

Gyvsidabriui ir sidabrui rasti nuosėdos (b) apipilamos 10 lašų 25% amoniako tirpalu, gerai sumaišomos ir centrifuguojamos. Nuosėdų (b) pajuodavimas rodo esant NH_2HgCl + +Hg. Dalis centrifugato parūgštinama HNO_3, o į kitą jo dalį įlašinama KJ lašas. Nuo HNO_3 baltos, o nuo KJ gelsvos nuosėdos rodo esant sidabrą.

P a s t a b o s. Kai yra daug gyvsidabrio, jisai gali redukuoti sidabrą iki metalo, kuris patenka prie gyvsidabrio nuosėdų. Todėl, neradus sidabro centrifugate, reikia pakartotinai jo ieškoti gyvsidabrio nuosėdose taip, kaip žemiau aprašyta.

Centrifugate suradus sidabrą, reikia AgCl pašalinti iš nuosėdų (b). Tam tikslui jos pakartotinai ekstrahuojamos amoniaku, kaip aukščiau aprašyta, kol centrifugatas neberodo sidabro reakcijų.

Nuosėdose (b) gali būti $PbSO_4$. **Švinui surasti** jos perplaunamos vandeniu, apipilamos 12 lašų 30% amonio acetato tirpalu, pašildomos ir centrifuguojamos. Čia ištirpsta $PbSO_4$ ir NH_2HgCl. Tame tirpale ieškomas švinas kalio chromato ir sieros rūgšties reakcijomis, kaip 57 psk. aprašyta. Radus šviną, nuosėdos (b) ekstrahuojamos amonio acetatu, kol ekstraktas (centrifugatas) neberodo švino reakcijų.

Išekstrahuotos (b) nuosėdos perplaunamos vandeniu, apipilamos 10 lašų 2 n HCl, kelias minutes pašildomos, kad ištirptų bismuto (Sb ir Sn) oksidruskos, centrifuguojamos, ir centrifugatas supilamas į centrifugatą (a). Likusiose nuosėdose (b) gali būti bario, stroncio ir kalcio sulfatų, Ag ir Hg.

Ag ir Hg atskirti ir patikrinti į nuosėdas (b) įlašinama lašas pusiau praskiesto HNO_3, 3 lašai koncentruoto HCl, pašildoma ir centrifuguojama. Į centrifugatą patenka $HgCl_2$, kuris patikrinamas $SnCl_2$ reakcija (žr. 58 psk.).

Likusios AgCl, $BaSO_4$ ir $SrSO_4$ nuosėdos perplaunamos vandeniu, jau aprašytuoju būdu su amoniaku išekstrahuojamas AgCl. Centrifugate patikrinama Ag^+, ir likusios sulfatų

nuosėdos analizuojamos taip (virinant sodos tirpale ir t. t.), kaip 33 psk. aprašyta.

IV grupės sulfidų atskyrimas. IV grupės antrojo pogrupio metalų sulfidai nusėda ir geriausiai atsiskiria nuo pirmųjų trijų grupių katijonų, veikiami H_2S (kai vandenilio jonų koncentracija tirpale esti apie 0,3 n). Tam reikalui į centrifugatą (a), sujungtą su bismuto oksidruskų tirpalu, lašinamas koncentruotas amoniakas ir maišoma, kol tirpalas įgauna šarminę reakciją (patikrinama lakmusu). Tuomet lašinant 2 n HCl, tirpalas parūgštinamas ir įpilama 2 n HCl penktadalis tirpalo tūrio. Paruoštas tirpalas su mėgintuvėliu įstatomas į karštą vandenį, 3 minutes leidžiama H_2S, įpilama kita tiek šalto vandens ir dar dvi minutes leidžiama sieros vandenilio. Po to tirpalas centrifuguojamas. Į centrifugatą įpilama ką tik paruošto H_2S vandens ir stebima, ar nebesidaro nuosėdų. Jei jų dar šiek tiek pasidaro, įlašinama 20 lašų vandens ir vėl leidžiama H_2S. Kai tik nuosėdos pilnai nusodintos, jos centrifuguojamos ir perplaunamos vandeniu, į kurį įdėta truputis amonio chlorido. Gautasis centrifugatas (c) nugarinamas iki 20 lašų (I, II ir III grupių katijonai), atskiriama nusėdusi siera ir analizuojama, kaip 55 psk. aprašyta. Nuosėdose (d) yra bismuto, kadmio, vario ir dalis švino sulfidų. Jas reikia nedelsiant analizuoti, kad sulfidai nevirstų sulfatais. Tam įlašinama 5 lašai vandens, 10 lašų pusiau praskiesto HNO_3, truputis kalio ar natrio nitrito ir pašildoma vandens vonioje. Nusėdusi siera atskiriama ir tirpalas (e) analizuojamas sisteminiu (A) ar glicerininiu-šarminiu (B) būdais.

A. Sisteminis būdas

Švino atskyrimas. Tirpalas (e) perpilamas į tiglį ar lėkštelę, įlašinama 5 lašai 2 n H_2SO_4, išgarinama ir atsargiai pakaitinama, kol ima lėkti balti dūmai. Kai ataušta, atsargiai pridedama 10 lašų vandens, perpilama į mėgintuvėlį ir centrifuguojama. Nuosėdose esti $PbSO_4$, kurį galima ištirpinti amonio acetate ir atlikti švino reakciją su kalio chromatu. Centrifugate (f) esti vario, bismuto ir kadmio sulfatų.

Bismuto ir vario radimas. Į centrifugatą (f) lašinamas koncentruotas amoniakas iki šarminės reakcijos ir pridedama

3 lašai jo pertekliaus. Jei yra bismuto, nusėda baltas oksisulfatas, kurį galima nucentrifuguoti ir atlikti bismuto reakciją su alavo dichloridu (stanitu) arba cinchoninu (žr. 63 psk.). Esant žymesniems vario kiekiams, gaunamas mėlynas centrifugatas nuo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$. Jei centrifugatas bespalvis, tai jo lašas parūgštinamas acto rūgštimi ir atliekama vario reakcija su kalio heksaciano-feroatu (žr. 61 psk.).

Kadmio radimas. Kai vario nėra, centrifugatas parūgštinamas 2n HCl ir leidžiamas H_2S, kuris išskiria geltoną CdS.

Esant vario, centrifugatas parūgštinamas koncentruotu HCl; įlašinama 2 lašai koncentruoto HCl kiekvienai dešimčiai lašų tirpalo ir leidžiama H_2S. Čia nusėda CuS, o kadmis lieka tirpale. Nucentrifugavus CuS nuosėdas, į centrifugatą pridedama CH_3COONa ir leidžiama H_2S. Jei yra kadmio, išsiskiria geltonas CdS. Dažnai nuosėdos susidaro jau nuo natrio acetato, nes tirpale yra sieros vandenilio.

B. Glicerininis-šarminis būdas

Kadmio atskyrimas ir radimas. Į tirpalą (e) dedama 5 lašai pusiau praskiesto glicerino, maišant lašinama 25% NaOH iki šarminės reakcijos ir pridedama 10 lašų šarmų tirpalo pertekliaus. Bismutas, švinas ir varis lieka tirpale kaip kompleksiniai jonai, o $Cd(OH)_2$ nusėda. Mišinys pašildomas apie minutę ir centrifuguojamas. Centrifugate (g) ieškoma bismuto, vario ir švino, kaip žemiau aprašyta, o nuosėdos du kartu perplaunamos 2 n NaOH, į kurį įpilama truputis glicerino. Pagaliau perplaunama vandeniu, ištirpinama 5 lašuose 2 n HCl, įlašinama 20 lašų vandens ir leidžiama H_2S. Esant kadmio, išsiskiria geltonas CdS.

Jei išsiskyrusios nuosėdos esti tamsios (nuo Bi ir Cu sulfidų), jos apipilamos 5 lašais vandens ir 5 lašais 2 n HCl ir pašildomos. CdS ištirpsta, o kiti sulfidai lieka nuosėdose, kurios nucentrifuguojamos. Centrifugatas praskiedžiamas trigubu vandens kiekiu, ir į jį leidžiama H_2S. Dabar išsiskiria geltonas CdS.

Bismutui surasti į 2 lašu $SnCl_2$ tirpalo lašinama 10 lašų 2 n NaOH, sumaišoma ir įlašinama centrifugato (g). Jei yra bismuto, išsiskiria juodos nuosėdos (stanito reakcija). Patartina atlikti ir cinchonino reakciją (žr. 63 psk.).

Varį parodo mėlyna centrifugato (g) spalva. Kai spalva neryški, tirpalo lašas parūgštinamas acto rūgštimi, ir atliekama heksaciano-feroato reakcija (žr. 61 psk.).

Švinui rasti lašas centrifugato (g) parūgštinamas acto rūgštimi ir atliekama chromato reakcija (žr. 57 psk.).

Penktoji analizinė grupė

71. ARSENAS

Iš keturių arseno atmainų dažniausiai aptinkamas metališkasis arsenas yra blizganti, pilka, už varį kietesnė, laidi elektrai, atspari orui medžiaga. Ore degdamas, arsenas virsta As_2O_3, kurį koncentruota azoto rūgštis paverčia As_2O_5. Trioksidas sunkiai tirpsta vandenyje, bet ištirpsta šarmuose, o pentoksidas tirpsta ir vandenyje:

$$As_2O_3 + 6NaOH \rightarrow 2Na_3AsO_3 + 3H_2O;$$
$$As_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3AsO_4.$$

Tirpaluose arsenas esti kaip bespalviai arsenitai ir arsenatai, nes jo druskos lengvai hidrolizuojasi:

$$AsCl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3AsO_3 + 3HCl,$$
$$AsCl_5 + 4H_2O \rightarrow H_3AsO_4 + 5HCl.$$

Arseno jonų žymesnis kiekis gali būti koncentruotame HCl tirpale.

Iš netirpių arseno junginių pažymėtini šie: As_2S_3, As_2S_5, Ag_3AsO_3, Ag_3AsO_4, $CuHAsO_3$, $MgNH_4AsO_4$ ir $(NH_4)_3 \cdot [As(Mo_3O_{10})_4]$.

Betendorfo reakcija. Į 0,5 ml tiriamojo tirpalo įpilama 2—3 ml Betendorfo reagento (alavo dichlorido prisotintas tirpalas koncentruotoje druskos rūgštyje) ir pašildoma. Jau nuo 0,01 mg arseno atsiranda rusva spalva, o nuo daugiau — rusvos nuosėdos.

Gyvsidabrio ir seleno junginiai taip pat sudaro nuosėdų su Betendorfo reagentu.

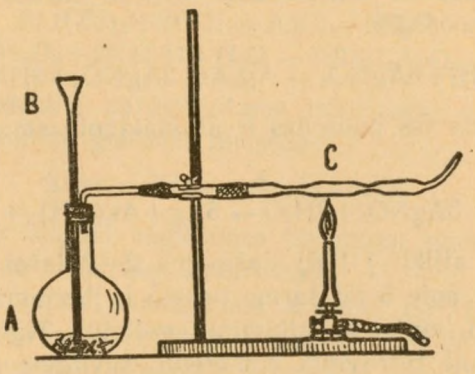
Maršo reakcija. Vandenilis gaminamuoju laiku redukuoja visus arseno junginius iki arseno hidrido:

$$12H + As_2O_3 \rightarrow 2AsH_3 + 3H_2O.$$

Vandenilis gaunamas, veikiant cinkų sieros rūgštį:

$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow 2H + ZnSO_4.$$

Reakcija atliekama 34 pav. pavaizduotame aparate. Į kolbą įmetami keli gabaliukai gryno cinko. Pro piltuvėlį B įpilama 20—30 ml 7 vandens tūriais praskiestos sieros rūgšties ir palaukiama, kol atsipalaiduojąs vandenilis išstumia iš aparato



34 pav. Maršo aparatas

orą. Po to pro piltuvėlį B įpilama 5—10 ml tiriamojo tirpalo ir susiaurintas, sunkiai lydomo stiklo vamzdelis pakaitinama ties C. Kaitinamas arseno hidridas suskyla, ir laisvas arsenas juodo veidrodėlio pavidalu nusėda vamzdelyje už C:

$$2AsH_3 \rightarrow 2As + 3H_2.$$

Stibio junginiai duoda tokios pat išvaizdos veidrodėlį, kaip ir arseno junginiai. Arseno veidrodėlis ištirpsta natrio hipochlorito tirpale, o stibio — neištirpsta. Be to, arseno veidrodėlis susidaro už kaitinamos vamzdelio vietos, o stibio — dažniausiai prieš kaitinamąją vietą.

Atliekant Maršo reakciją, galima nekaitinti vamzdelio, bet uždegti lekiantį iš vamzdelio vandenilį. Palietus liepsną šalta porceliano lėkštele, jei tik yra arseno, prisilietimo vietoje atsiranda juoda dėmė, išnykstanti nuo natrio hipochlorito tirpalo.

Maršo reakcija pavyksta tik tuomet, kai tiriamajame tirpale nėra organinių medžiagų. Organiniai junginiai turi būti suardyti (žr. 147 psk.), prieš atliekant reakciją.

Gutceito reakcija pagrįsta arseno hidrido reagavimu su sidabro nitratu. Arseno hidridas pasidaro, reaguojant arseno junginiams su vandeniliu, kaip ir Maršo reakcijoje. Vietoj

rūgšties ir cinko galima imti šarmus su cinko, aliuminio ar Devardo lydinio (Al, Cu, Zn) milteliais:

$$NaOH + Zn + H_2O \rightarrow NaHZnO_2 + 2H.$$

Arseno hidridas su koncentruotu sidabro nitrato tirpalu sudaro geltonas nuosėdas:

$$AsH_3 + 6AgNO_3 \rightarrow Ag_3As \cdot 3AgNO_3 + 3HNO_3.$$

Vanduo skaido tas nuosėdas ir atpalaiduoja smulkų, juodą sidabrą:

$$Ag_3As \cdot 3AgNO_3 + 3H_2O \rightarrow 6Ag + As(OH)_3 + 3HNO_3.$$

Reakcijai atlikti į tiglį įlašinama 2—3 lašai tiriamojo tirpalo, įpilama apie 5 ml šarmo tirpalo ir įberiama truputis Devardo metalo, cinko ar aliuminio miltelių. Tiglis su mišiniu pastatomas ant filtravimo popierėlio, suvilgyto praskiestu sidabro nitrato tirpalu, ir apvožiamas maža stiklinėle. Po 5—10 min. popierėlis pajuosta, jei tik tiriamojoje medžiagoje buvo arseno.

Šiai reakcijai trukdo stiprūs oksidatoriai, pvz.: nitratai, chromatai, chloratai, manganatai ir kt. Be to, jai trukdo Ag^+, Co^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+} ir Ni^{2+}, nes jie sujungia arseną, pvz.:

$$3Cu^{2+} + 2AsH_3 \rightarrow Cu_3As_2 + 6H^+.$$

Gutceito reakciją galima atlikti dar ir tokiu būdu. Į mažą mėgintuvėlį dedamas truputis tiriamosios medžiagos, gabaliukas cinko, apipilama praskiesta sieros rūgštimi ir mėgintuvėlis laisvai užkemšamas vatos gabaliuku. Vata čia veikia kaip filtras. Tuomet mėgintuvėlis uždengiamas filtravimo popieriumi, ant kurio padedamas gabaliukas kieto sidabro nitrato. Jei yra arseno, sidabro nitratas nusidažo iš pradžių geltonai, o paskui — juodai.

Gutceito reakcija dažnai naudojama arsenui rasti rūgštyse. Ji greitai atliekama. Stibio ir fosforo hidridas čia elgiasi kaip arseno hidridas.

Reakcija su variu. Panertas varis į šildomus, druskos rūgštimi parūgštintus, arseno junginių tirpalus, pajuosta nuo išsiskyrusio vario arsenido.

Tai reakcijai kenkia stibis, nes varis jį redukuoja.

Trivalenčio arseno druskos lengvai hidrolizuojasi:

$$AsCl_3 + 3H_2O \rightarrow As(OH)_3 + 3HCl.$$

Rūgštys ir šarmai tirpina arseno oksidą ir jo hidratus:

$$As(OH)_3 + 3HCl \rightarrow AsCl_3 + 3H_2O,$$
$$As_2O_3 + 2NaOH + H_2O \rightarrow 2NaH_2AsO_3.$$

Sieros vandenilis parūgštintame trivalenčio arseno junginių tirpale nusodina geltonas nuosėdas:

$$2As^{3+} + 3H_2S \rightarrow As_2S_3 + 6H^+.$$

Neutraliuose ir silpnai rūgščiuose tirpaluose nuosėdų nepasidaro, nes arseno trisulfidas sudaro zolį.

Ši reakcija jautri trivalenčiam arsenui, nes 1 mg arseno 15 ml stipriai druskos rūgštimi parūgštintame tirpale jau sudaro geltonų nuosėdų. Reakcija jautresnė, vartojant ne sieros vandenilio vandenį, bet dujas. Reikia 2—3 minutes leisti dujas, po to skystį pašildyti iki 80° ir vėl leisti sieros vandenilį.

Kai tiriamojo tirpalo rūgšties koncentracija yra ne mažesnė kaip 7 n, kitų metalų sulfidai nebenusėda nuo sieros vandenilio.

Arseno sulfido nuosėdos tirpsta karštoje koncentruotoje azoto rūgštyje, koncentruotoje druskos rūgštyje su trupučiu kalio chlorato, šarminių metalų sulfiduose bei polisulfiduose, amonio karbonato, šarmų bei amoniako tirpaluose:

$$As_2S_3 + 28HNO_3 \rightarrow 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28NO_2 + 8H_2O;$$
$$As_2S_3 + 3(NH_4)_2S \rightarrow 2(NH_4)_3AsS_3;$$
$$As_2S_3 + 4NH_4OH \rightarrow NH_4H_2AsO_3 + (NH_4)_3AsS_3 + H_2O.$$

Tioarsenitus suardo rūgštys, išskirdamos geltoną arseno trisulfidą:

$$2(NH_4)_3AsS_3 + 6HCl \rightarrow As_2S_3 + 6NH_4Cl + 3H_2S.$$

Trivalenčio arseno junginiai, ypač halogenidai, yra lakūs, todėl, ilgesnį laiką virinant jų tirpalus, gali išlėkti visas arsenas. Ypač arsenas lakus koncentruotoje druskos rūgštyje.

Sidabro nitratas arsenitų tirpaluose išskiria geltonas nuosėdas, tirpstančias praskiestoje azoto rūgštyje ir amoniake:

$$AsO_3^{3-} + 3Ag^+ \rightarrow Ag_3AsO_3,$$
$$Ag_3AsO_3 + 6NH_3 \rightarrow 3[Ag(NH_3)_2]^+ + AsO_3^{3-}.$$

Sieros vandenilis rūgščiame penkiavalenčio arseno druskų tirpale nusodina truputį arseno pentasulfido geltonų nuosėdų. Su laiku nusėda daugiau nuosėdų, nes sieros vandenilis redukuoja arseną iki trivalenčio ir nusodina trisulfidą:

$$H_3AsO_4 + H_2S \rightarrow H_3AsO_3 + S + H_2O,$$
$$2H_3AsO_3 + 3S^{2-} + 6H^+ \rightarrow As_2S_3 + 6H_2O.$$

Arseno pentasulfido savybės panašios į trisulfido.

Magnio druskos amoniako ir amonio chlorido tirpale išskiria baltas magnio-amonio arsenato nuosėdas:

$$H_3AsO_4 + MgCl_2 + 3NH_3 \rightarrow MgNH_4AsO_4 + 2NH_4Cl.$$

Reakcijai atlikti tiriamasis tirpalas pašarminamas amoniaku, pridedama truputis amonio chlorido ir magnio druskos tirpalo. Mišinys smarkiai supurtomas ir paliekamas 10—15 minučių stovėti. Jei yra bent 0,5 mg arseno, pasidaro smulkių, baltų, kristalinių nuosėdų. Fosfatai rodo tokią pat reakciją (žr. 94 psk.).

Magnio-amonio arsenatas lengvai persotina tirpalus ir nenusėda. Kristalizacijai sužadinti tirpalas purtomas arba indo sienelė iš vidaus trinama stikline lazdele.

Sidabro nitratas arsenatų tirpaluose išskiria raudonai rudą sidabro arsenatą:

$$AsO_4^{3-} + 3Ag^+ \rightarrow Ag_3AsO_4.$$

Amonio molibdatas, ištirpintas azoto rūgštyje, nusodina geltonas, kristalines amonio arsenmolibdato nuosėdas:

$$H_3AsO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow (NH_4)_3[As(Mo_3O_{10})_4] + 21NH_4NO_3 + 12H_2O.$$

Reakcijai atlikti į 1—2 lašus tiriamojo tirpalo įpilama 1 ml reagento, stipriai pašildoma ir palaukiama. Jei yra arseno, atsiranda geltonų kristalinių nuosėdų. Reakcija labai jautri, bet jai kenkia chloridai, vyno rūgštis, organiniai reduktoriai ir fosforo rūgštis, kuri rodo lygiai tokią pat reakciją.

Pridėtas amonio nitrato kristaliukas žymiai padidina reakcijos jautrumą.

Reikia vengti arsenato pertekliaus, nes jame tirpsta arsenmolibdato nuosėdos.

Amonio molibdato ir alavo dichlorido reakcija. Į tiriamąjį tirpalą įpilama prisotinto amonio molibdato vandeninio tirpalo ir paskui pridedama alavo dichlorido. Atsiradusi mėlyna spalva nepranyksta, jei tirpale yra arseno rūgšties.

Reakcija nusiseka, kai 1 ml tirpalo esti arseno ne mažiau už 0,001 mg.

Šioje reakcijoje alavo dichloridas redukuoja amonio molibdatą iki rusvai geltonų žemesnių molibdeno oksidų, bet, jei yra arseno rūgšties, reakcija sustoja ties mėlynais molibdeno oksidais.

Fosforo rūgštis taip pat reaguoja su amonio molibdatu.

35 pav. $NH_4CaAsO_4 \cdot 6H_2O$ kristalai

Mikrokristaloskopinė reakcija. Į amoniakinio arseno rūgšties tirpalo lašą įmetamas kalcio acetato kristaliukas ir apvožiama laikrodžio stiklu, apsaugančiu nuo anglies dioksido. Jei yra arsenato, išsiskyrusios amorfinės nuosėdos greitai virsta stačiakampėmis $NH_4CaAsO_4 \cdot 6H_2O$ lazdelėmis.

72. STIBIS

Stibis yra blizgantis, sidabriškai pilkas, kietas, trapus, drėgname ore iš lėto besioksiduojąs metalas. Jisai tirpsta karštoje koncentruotoje sieros rūgštyje, virsdamas sulfatu; praskiesta azoto rūgštis paverčia metalą trioksidu, o koncentruota — pentoksidu:

$$2Sb + 6H_2SO_4 \rightarrow Sb_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O;$$
$$2Sb + 2HNO_3 \rightarrow Sb_2O_3 + 2NO + H_2O;$$
$$2Sb + 10HNO_3 \rightarrow Sb_2O_5 + 10NO_2 + 5H_2O.$$

Stibio oksidai tirpsta druskos rūgštyje ir šarmuose:

$$Sb_2O_3 + 6HCl \rightarrow 2SbCl_3 + 3H_2O;$$
$$Sb_2O_5 + 10HCl \rightarrow 2SbCl_5 + 5H_2O;$$
$$Sb_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaSbO_2 + H_2O.$$

Stibio chloridai su druskos rūgštimi sudaro kompleksines rūgštis:

$$SbCl_3 + 3HCl \rightarrow H_3[SbCl_6]; \quad SbCl_5 + HCl \rightarrow H[SbCl_6].$$

Tirpaluose stibis esti bespalvis, trivalentis ir penkiavalentis jonas. Iš netirpių stibio junginių pažymėtini šie: oksidai, sulfidai, H_3SbO_3, H_3SbO_4, Ag_3SbO_3, Ag_3SbO_4 ir $Na[Sb(OH)_6]$.

Metalai, kaip cinkas, aliuminis, magnis, geležis ir alavas, išstumia stibį iš jo druskų juodų miltelių pavidalu:

$$2SbCl_3 + 3Sn \rightarrow 3SnCl_2 + 2Sb.$$

Ant platininės, auksinės plokštelės ar ant amalgamuoto varinio pinigo užlašinamas stipriai druskos rūgštimi parūgštinto tirpalo lašas ir į jį įkišama smailus alavo gabaliukas taip, kad liestų plokštelę. Jei yra stibio, atsiranda juoda dėmė, sunkiai tirpstanti druskos rūgštyje ir netirpstanti šaltame praskiestame natrio peroksido tirpale.

Jei stibio yra daug, tiriamojo tirpalo lašas dedamas tiesiog ant staniolio, kur ir pasidaro juoda dėmė, nepranykstanti nuo praskiesto natrio peroksido.

Arseno, bismuto, vario ir kai kurių kitų metalų junginiai taip pat sudaro dėmes, bet šios ne tokios ryškios, kaip stibio. Be to, arseno dėmė ištirpsta natrio peroksido ar natrio hipobromito tirpale.

Tąja reakcija galima rasti jau 0,2 mg stibio.

Trivalentis stibis

Vanduo hidrolizuoja nelabai rūgščius trivalenčio stibio druskų tirpalus:

$$SbCl_3 + H_2O \rightarrow SbOCl + 2HCl.$$

Stibio oksidruskų nuosėdų sudėtis priklauso nuo tirpalo temperatūros ir koncentracijos. Laikomos karštame vandenyje, oksidruskos virsta oksidu:

$$2SbOCl + H_2O \rightarrow Sb_2O_3 + 2HCl.$$

Stibio oksidruskos tirpsta rūgštyse, o su vyno rūgštimi sudaro stibilo tartrato joną, $SbO \cdot C_4H_4O_6^-$.

Stibio druskų hidrolizė yra gana jautri stibio reakcija, tik jai kenkia bismutas, nes jo druskos panašiai hidrolizuojasi.

Šarmai, karbonatai ir amoniakas išskiria baltą stibio hidroksidą, tirpstantį šarmų pertekliuje ir rūgštyse:

$$SbCl_3 + 3KOH \rightarrow Sb(OH)_3 + 3KCl,$$
$$Sb(OH)_3 + KOH \rightarrow KSbO_2 + 2H_2O;$$
$$Sb(OH)_3 + 3HCl \rightarrow SbCl_3 + 3H_2O.$$

Sieros vandenilis nelabai rūgščiuose tirpaluose (iki 4 n HCl) išskiria raudonai oranžines stibio trisulfido nuosėdas:

$$2Sb^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow Sb_2S_3.$$

Ši reakcija tinka stibiui surasti, kai tirpale nėra alavo, bismuto, vario, gyvsidabrio ir švino druskų, kurios sudaro spalvotus sulfidus, paslepiančius būdingą stibio sulfido spalvą.

Stibio sulfidas sunkiai tirpsta šarmuose ir amoniake, bet lengvai tirpsta koncentruotoje šiltoje druskos rūgštyje, šarminių metalų bei amonio sulfiduose ir polisulfiduose:

$$Sb_2S_3 + 6HCl \rightarrow 2SbCl_3 + 3H_2S; \quad Sb_2S_3 + 3Na_2S \rightarrow 2Na_3SbS_3;$$
$$Sb_2S_3 + 3(NH_4)_2S_2 \rightarrow 2(NH_4)_3SbS_4 + S.$$

Praskiestos mineralinės rūgštys suardo stibio tiodruskas ir vėl išskiria stibio sulfidą:

$$2(NH_4)_3SbS_3 + 6HCl \rightarrow Sb_2S_3 + 6NH_4Cl + 3H_2S.$$

Karšta koncentruota azoto rūgštis paverčia stibio sulfidą netirpiu, hidratuotu pentoksidu:

$$Sb_2S_3 + 28HNO_3 \rightarrow Sb_2O_5 + 28NO_2 + 3H_2SO_4 + 11H_2O.$$

Vandenilio peroksidas, esant natrio šarmų, paverčia stibio sulfidą netirpiu natrio stibiatu:

$$Sb_2S_3 + 14H_2O + 8NaOH \rightarrow 2NaH_2SbO_4 + 3Na_2SO_4 + 16H_2O.$$

Natrio tiosulfatas silpnai rūgščioje terpėje, virimo temperatūroje, išskiria raudonai oranžines stibio oksisulfido nuosėdas:

$$2Sb^{3+} + 3Na_2S_2O_3 \rightarrow Sb_2(S_2O_3)_3 + 6Na^+,$$
$$Sb_2(S_2O_3)_3 \rightarrow Sb_2OS_2 + 4SO_2.$$

Reakcijai atlikti rūgštus tiriamasis tirpalas neutralizuojamas soda, iki pasidarant nuosėdoms. Nuosėdos ištirpinamos kuo mažiausiame druskos rūgšties kiekyje. Į taip paruoštą tirpalą

įlašinama 1—3 lašai natrio tiosulfato tirpalo ir pavirinama. Jei yra stibio, atsiranda oranžinių nuosėdų.

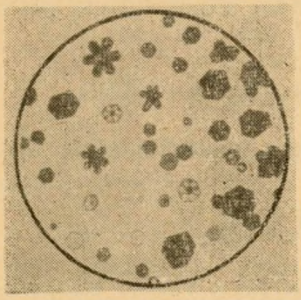
Tai reakcijai kenkia alavas, sidabras, varis ir auksas, bet ja galima surasti stibį, kai jo yra ne mažiau kaip 10 mg litre.

Fosfomolibdeno rūgštis, šildoma su stibio trichlorido tirpalu, sudaro mėlynų molibdeno redukcijos produktų, ekstrahuojamų amilo alkoholiu. Šia reakcija pavyksta rasti stibį, kai litre jo yra per 1 mg. Reakcijai kenkia alavo dichloridas, bet ne tetrachloridas.

Fosfomolibdeno rūgščiai paruošti amonio fosfomolibdatas dedamas į karštą azoto ir sieros rūgščių mišinį ir virinamas iki ištirpstant. Po to sausai išgarinama ir gautos liekanos du kartu perkristalinamos vandenyje.

Reakcija su sidabro nitratu. Į 5% sidabro nitrato tirpalą pridedama tiek koncentruoto amoniako, kad tirpalas nebeišskirtų nuosėdų nei su kalio chloridu, nei su šarmais. Į taip paruoštą reagentą įlašinama pašarminto stibio druskos tirpalo, ir mėgintuvėlis palaikomas šiltame vandenyje. Stibis išskiria tamsias sidabro nuosėdas.

Mikrokristaloskopinė reakcija. Į silpnai rūgštaus tiriamojo tirpalo lašą įmetama KJ ir RbCl arba CsCl kristaliukų. Jei yra Sb^{3+}, atsiranda raudoni, šešiakampiai $Cs_2[SbJ_5] \cdot 2{,}5H_2O$ kristalai (žr. 36 pav.). Šia reakcija surandama 0,1 gamos stibio.



36 pav. $Cs_2[SbJ_5] \cdot 2{,}5H_2O$ kristalai

Reakcija su metilo violetiniu. Į tiriamojo tirpalo lašą įlašinama 3 lašai koncentruoto HCl, lašas 1 n KNO_2 ar $NaNO_2$ ir palaukiama bent minutę. Tirpale susidaro $[SbCl_6]^-$. Nitritui suardyti pridedamas prisotinto tiošlapalo tirpalo lašas. Mišinys praskiedžiamas 3 ml vandens, paskui įlašinama 3 lašai metilo violetinio tirpalo ir suplakama. Jei yra stibio, atsiranda praėjusioje šviesoje matomi violetiniai kristaliukai. Nesant stibio, tirpalas lieka geltonai žalias. Reakcija pavyksta jau su 0,5 gamos stibio net tada, kai Sn, Cu, Fe, Zn ir kitų metalų druskų esti net 1000 kartų daugiau, negu stibio.

Tionalidas iš acto rūgštimi parūgštintų tirpalų išskiria kristalines nuosėdas.

Pirogalolas nusodina sunkiai tirpstančias nuosėdas.

Penkiavalentis stibis

Vanduo hidrolizuoja stibio pentachloridą ir išskiria baltas hidratuoto pentoksido nuosėdas:

$$2SbCl_5 + 5H_2O \rightarrow Sb_2O_5 + 10HCl.$$

Stibio pentoksidas netirpsta azoto rūgštyje, natrio šarmuose ir amoniake, bet tirpsta koncentruotoje druskos rūgštyje ir kalio šarmuose:

$$Sb_2O_5 + 10HCl \rightarrow 2SbCl_5 + 5H_2O;$$
$$Sb_2O_5 + 2KOH + H_2O \rightarrow 2KH_2SbO_4.$$

Sieros vandenilis veikia penkiavalentį stibį panašiai kaip trivalentį. Čia pasidaro oranžinis stibio pentasulfido, trisulfido ir sieros mišinys, tirpstąs koncentruotoje druskos rūgštyje, šarmuose ir sulfidų tirpaluose:

$$Sb_2S_5 + 6KOH \rightarrow K_3SbS_4 + K_3SbO_3S + 3H_2O,$$
$$Sb_2S_5 + 3(NH_4)_2S \rightarrow 2(NH_4)_3SbS_4.$$

Tiostibiatus suardo rūgštys ir išskiria pentasulfidą:

$$2(NH_4)_3SbS_4 + 6HCl \rightarrow Sb_2S_5 + 3H_2S + 6NH_4Cl.$$

Penkiavalentis stibis redukuojamas iki trivalenčio, dedant KJ:

$$Sb^{5+} + 2KJ \rightarrow Sb^{3+} + J_2 + 2K^+.$$

Taip gautas trivalentis stibis randamas viena iš jo reakcijų.

Reakcija su rodaminu B. Tiriamojo tirpalo lašas lašinamas į 5 ml rodamino B tirpalo. Jei yra penkiavalenčio stibio, tirpalas nusidažo violetine spalva.

Reakcijai kenkia chloro-auriatai, molibdatai, volframatai, gyvsidabrio (2), bismuto jonai ir dideli geležies (3) kiekiai. Tąja reakcija galima rasti net 0,0005 mg stibio.

Alavas yra baltas, kalus, už švinį kietesnis, orui atsparus metalas. Jisai iš lėto tirpsta druskos rūgštyje ir karštuose šarmuose. Koncentruota azoto rūgštis oksiduoja alavą iki netirpaus, balto, hidratuoto dioksido:

$$Sn+2HCl \rightarrow SnCl_2+H_2; \quad Sn+NaOH+H_2O \rightarrow NaHSnO_2+H_2;$$
$$Sn+4HNO_3 \rightarrow SnO_2+4NO_2+2H_2O.$$

Azoto ir druskos rūgščių mišinys paverčia alavą tetrachloridu:

$$3Sn+4HNO_3+12HCl \rightarrow 3SnCl_4+4NO+8H_2O.$$

Tirpaluose alavas esti bespalvis, dvivalentis ir keturvalentis jonas. Vanduo hidrolizuoja alavo druskas ir išskiria baltas nuosėdas:

$$SnCl_2+H_2O \rightarrow SnOHCl+HCl;$$
$$3SnCl_4+4H_2O \rightarrow Sn(OH)_4+2H_2[SnCl_6].$$

Neilgai tevirinti hidrolizės produktai tirpsta rūgštyse ir šarmuose. Keturvalenčio alavo chloridas, paprastai, esti heksachlorostaneatas, $[SnCl_6]^{2-}$, bet dažnai jis rašomas tiesiog $SnCl_4$.

Magnis, aliuminis ir cinkas redukuoja alavo druskas iki laisvo metalo, o **geležis** redukuoja alavą (4) iki alavo (2):

$$SnCl_4+2Zn \rightarrow Sn+2ZnCl_2; \quad SnCl_4+Fe \rightarrow SnCl_2+FeCl_2.$$

Reakcijai atlikti tiriamojo tirpalo lašas užlašinamas ant auksinės, platininės ar amalgamuoto vario plokštelės, ir į jį įkišama cinkas taip, kad siektų plokštelę. Esąs ten alavas išsiskiria kaip juodai pilka, akyta masė. Dalis alavo prikimba prie cinko, o dalis laikosi tirpale. Jei tirpalas rūgštus, tai, išėmus cinką, alavas ištirpsta.

Dvivalentis alavas

Šarmai, karbonatai ir amoniakas dvivalenčio alavo druskų tirpaluose išskiria baltas, amorfines nuosėdas, tirpstančias šarmo pertekliuje ir rūgštyse:

$$Sn^{2+}+2OH^- \rightarrow Sn(OH)_2; \quad Sn^{2+}+CO_3^{2-}+H_2O \rightarrow Sn(OH)_2+CO_2;$$
$$Sn(OH)_2+2HCl \rightarrow SnCl_2+2H_2O;$$
$$Sn(OH)_2+NaOH \rightarrow NaHSnO_2+H_2O.$$

Stanitų tirpalai nepatvarūs, netrukus jie išskiria alavo nuosėdų:

$$2NaHSnO_2 \rightarrow Sn+Na_2SnO_3+H_2O.$$

Sieros vandenilis nelabai rūgščiuose tirpaluose (iki 1 n HCl) nusodina rudą sulfidą, tirpstantį polisulfidų tirpaluose:

$$Sn^{2+} + H_2S \rightarrow SnS + 2H^+, \quad SnS + (NH_4)_2S_2 \rightarrow (NH_4)_2SnS_3.$$

Rūgštys suardo tiostanatą ir išskiria pilkai geltoną disulfidą:

$$(NH_4)_2SnS_3 + 2HCl \rightarrow SnS_2 + H_2S + 2NH_4Cl.$$

Jei tirpale yra daug oksalo rūgšties, sieros vandenilis nenusodina alavo sulfido, nes susidaro sieros vandenilio nesuardomas kompleksas, $[Sn(C_2O_4)_2]^{2-}$.

Gyvsidabrio dichloridas nuo alavo dichlorido virsta iš pradžių baltu gyvsidabrio monochloridu, o paskui — juodu smulkiu gyvsidabriu:

$$SnCl_2 + 2HgCl_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + SnCl_4;$$
$$SnCl_2 + Hg_2Cl_2 \rightarrow 2Hg + SnCl_4.$$

Imant mažai gyvsidabrio dichlorido tirpalo, reakcija pavyksta, jei yra bent 0,2 mg alavo.

Reakcija su amonio fosfomolibdatu. Gabalėlis filtravimo popieriaus įmirkoma amonio fosfomolibdato tirpalu, ir užlašinama tiriamojo tirpalo. Jei yra alavo, atsiranda mėlyna dėmė.

Reakcija pavyksta jau su 0,0003 mg alavo. Reakcijai kenkia dvivalentė geležis, sulfidai ir dideli stibio kiekiai.

Šią reakciją rodo tik dvivalentis alavas. Turint keturvalentį alavą, tiriamojo tirpalo lašas užlašinamas ant laikrodžio stiklo, pridedama du—trys lašai druskos rūgšties ir gabaliukas magnio ar geležies. Magnis ištirpsta ir redukuoja alavą iki dvivalenčio, o stibį išskiria milteliais, sukibusiais kuokštomis. Reakcija atliekama, paėmus kapiliaru lašą redukuoto tirpalo.

Galima atlikti reakciją su kietu amonio fosfomolibdatu, lašinant ant jo kelis lašus dvivalenčio alavo druskos tirpalo. Šiuo atveju molibdenui redukuotis iki mėlynų oksidų netrukdo net ir dideli stibio kiekiai.

Amonio fosfomolibdatas paruošiamas taip: natrio ar amonio fosfatas dedamas į amonio molibdato tirpalą azoto rūgštyje; gerai nusistojusios nuosėdos nufiltruojamos ir ištirpinamos kuo mažiausiame koncentruoto amoniako kiekyje.

Reakcija su kakotelinu. Keli mililitrai reagento sušildoma mėgintuvėlyje beveik iki virimo, ir įlašinama keli lašai tiriamojo tirpalo. Jei yra dvivalenčio alavo, tirpalas nusidažo raudonai

violetine spalva. Trivalenčiai stibis bei titanas, sulfitai ir tiosulfatai reakcijai kenkia.

Reagentui paruošti 0,5 g brucino nešildant ištirpinama 5 ml koncentruotos azoto rūgšties, įpilama 250 ml vandens ir virinama 10—15 minučių. Kai mišinys ataušta, pripilama vandens iki buvusio tūrio. Po kurio laiko iš geltono tirpalo gali išsiskirti rudų kakotelino kristalų, bet ir tirpale lieka pakankamas jo kiekis.

Reakcija su kalio jodidu. Į keliolika lašų tiriamojo tirpalo įpilama toks pat tūris 10% KJ tirpalo ir toks pat tūris koncentruotos sieros rūgšties. Atsargiai pamaišius tirpalą, išsiskiria geltonų kaip auksas SnJ_2 nuosėdų. Jei sieros rūgšties įpilama taip, kad tirpalai nesusimaišytų, tai sluoksnių susidūrime alavo dijodidas sudaro geltoną žiedą.

Alavo dijodidas tirpsta HCl, o šia reakcija gaunamas arseno geltonas jodidas netirpsta druskos rūgštyje. Stibis čia sudaro plytos raudonumo trijodidą.

Keturvalentis alavas

Metalai, kaip geležis, stibis, švinas ir varis, redukuoja keturvalentį alavą iki dvivalenčio:

$$3SnCl_4 + 2Sb \rightarrow 3SnCl_2 + 2SbCl_3.$$

Šarmai ir amoniakas išskiria baltas nuosėdas, tirpstančias šarmų pertekliuje ir rūgštyse:

$$Sn^{4+} + 4OH^- \rightarrow Sn(OH)_4,\ Sn(OH)_4 + 2OH^- \rightarrow SnO_3^{2-} + 3H_2O;$$
$$Sn(OH)_4 + 6HCl \rightarrow H_2[SnCl_6] + 4H_2O.$$

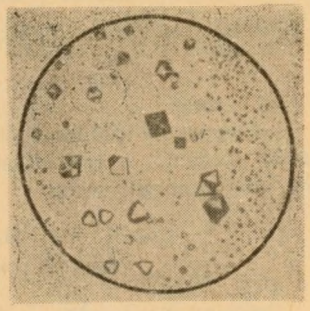
Sieros vandenilis nelabai rūgščiuose tirpaluose išskiria geltonas nuosėdas, mažai tetirpstančias amoniake ir amonio karbonate, bet tirpstančias rūgštyse ir sulfidų bei polisulfidų tirpaluose:

$$Sn^{4+} + 2S^{2-} \rightarrow SnS_2,$$
$$SnS_2 + (NH_4)_2S \rightarrow (NH_4)_2SnS_3.$$

Rūgštys suardo tiostanatus ir nusodina geltonas disulfido nuosėdas:

$$(NH_4)_2SnS_3 + 2HCl \rightarrow SnS_2 + H_2S + 2NH_4Cl.$$

Mikrokristaloskopinė reakcija. Į HCl parūgštinto tiriamojo tirpalo lašą įmetamas CsCl ar RbCl kristaliukas. Jei yra alavo, susidaro pro mikroskopą matomi $Rb_2[SnCl_6]$ oktaedrai. Šia reakcija surandama 0,2 gamos alavo. Ieškant Sn^{2+}, reikia oksiduoti, laikant tirpalo lašą bromo garuose.



37 pav. $Rb_2[SnCl_6]$ kristalai

Kupferonas HCl parūgštintuose tirpaluose išskiria nuosėdas.

Alavo hidrido reakcija. Į porcelianinę lėkštelę įpilama koncentruotos druskos rūgšties, įmetama keli gabaliukai cinko ir supilama tiriamasis tirpalas. Gautasis mišinys maišomas mėgintuvėliu, pilnu šalto vandens. Po to mėgintuvėlis įkišamas į degiklio liepsną, ir, jei yra alavo, jo paviršiuje pasirodo mėlynos, degančio alavo hidrido liepsnelės:

$$SnCl_4 + 4Zn + 4H^+ \rightarrow SnH_4 + 4Zn^{2+} + 4Cl^-.$$

74. MOLIBDENAS

Molibdenas yra baltas, kietas metalas. Jis tirpsta azoto ir karštoje koncentruotoje sieros rūgštyje. Junginiuose molibdenas esti įvairaus valentingumo, bet analizėje pasitaiko tik šešiavalenčio molibdeno junginiai — molibdatai. Šarminių metalų molibdatai pasidaro, lydant molibdeno junginius su šarminių metalų karbonatais, pridėjus salietros. Molibdatų gaunama, veikiant molibdeno rūgštį amoniako, šarmų ar šarminių metalų karbonatų pertekliumi:

$$H_2MoO_4 + 2KOH \longrightarrow K_2MoO_4 + 2H_2O.$$

Tik šarminių metalų ir normalūs magnio molibdatai tirpsta vandenyje. Azoto ar druskos rūgštimi veikiamų molibdatų tirpaluose išsiskiria kompleksiniai molibdatai. Fosforo ir nelakios organinės rūgštys sulaiko šešiavalentį molibdeną tirpale, nes susidaro heteropolirūgštys, pvz. $H_3[P(Mo_3O_{10})_4] \cdot aq$.

Dedant rūgščių į normalių molibdatų tirpalus, iš pradžių pasidaro paramolibdatai, pvz. $Na_6[Mo_7O_{24}]$. Jie tirpsta blogiau, negu normalūs molibdatai.

Virinant molibdatų tirpalus su molibdeno rūgštimi, pasidaro metamolibdatų, pvz. $Na_6[H_2(Mo_3O_{10})_4]$. Jie tirpsta geriau, negu normalios druskos.

Stiprios rūgštys, tik praskiestos ir atsargiai pilamos į molibdatų tirpalus, išskiria baltą molibdeno rūgštį, tirpstančią reagento pertekliuje.

Sieros vandenilis, atsargiai leidžiamas į parūgštintą molibdatų tirpalą, iš pradžių nudažo jį mėlynai, o paskui išskiria tamsiai rudą trisulfidą, netirpstantį druskos ir sieros rūgštyse, bet tirpstantį sulfidų tirpaluose:

$$MoO_4^{2-} + 3H_2S + 2H^+ \longrightarrow MoS_3 + 4H_2O,$$
$$MoS_3 + (NH_4)_2S \longrightarrow (NH_4)_2MoS_4.$$

Tiomolibdatus suardo rūgštys, išskirdamos molibdeno trisulfidą:

$$(NH_4)_2MoS_4 + 2HCl \longrightarrow MoS_3 + 2NH_4Cl + H_2S.$$

Amonio sulfidas neutralius ar silpnai šarminius molibdatų tirpalus nudažo raudonai, o tokį tirpalą parūgštinus, suyra tiomolibdatas ir išsiskiria molibdeno trisulfidas:

$$MoO_4^{2-} + 4(NH_4)_2S + 4H_2O \longrightarrow MoS_4^{2-} + 8NH_4OH,$$
$$MoS_4^{2-} + H_2SO_4 \longrightarrow MoS_3 + SO_4^{2-} + H_2S.$$

Reduktoriai, kaip alavo dichloridas, sieros dioksidas, geležies (2) sulfatas, natrio tiosulfatas, hidrazinas, hidroksilaminas, jodo vandenilis ir kiti, redukuoja šešiavalentį molibdeną iki mėlynos, žalios ir rusvos spalvos redukcijos produktų, susidedančių iš keturvalenčio ir trivalenčio molibdeno junginių mišinio, kurio sudėtis priklauso nuo tirpalo temperatūros ir reduktoriaus koncentracijos.

Geležies (2) sulfatas ir sieros rūgštis, įpilti į molibdatų tirpalą, jį nudažo patvaria mėlyna spalva.

Vandenilio peroksido reakcija. Tiriamasis tirpalas sausai išgarinamas, įpilama koncentruoto amoniako iki šarminės reakcijos ir pridedama 3—4% vandenilio peroksido. Priklausomai nuo molibdeno kiekio, atsiranda rausva ar raudona amonio permolibdato spalva. Jei raudoną tirpalą parūgštintume sieros ar azoto rūgštimis, atsirastų geltona molibdeno perrūgšties (H_2MoO_5) spalva.

Kalio rodanato ir cinko ar alavo dichlorido reakcija. Tiriamasis tirpalas parūgštinamas druskos rūgštimi, sumaišomas su koncentruotu kalio rodanato tirpalu ir pridedama keli gabaliukai cinko ar alavo dichlorido. Esant molibdeno, atsiradusi raudona $Mo(SCN)_5$ spalva išbūna keletą minučių. Ekstrahavus junginį eteriu, jo spalva ilgai išlieka.

Reakcijai kenkia volframas, bet jį galima sujungti, dedant vyno rūgšties.

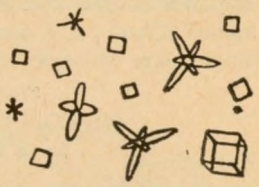
Fenilhidrazino reakcija. Ant filtravimo popierėlio užlašinamas lašas fenilhidrazino tirpalo koncentruotoje acto rūgštyje, ir, nelaukiant, kol jis susigers, dedamas parūgštinto tiriamojo tirpalo lašas. Jei yra molibdeno, aplink dėmę atsiranda raudonas žiedas. Reakcija labai jautri; ji pavyksta, jei molibdeno koncentracija ne mažesnė kaip 1 : 300 000.

Etilo acetato reakcija. Tiriamasis tirpalas silpnai parūgštinamas druskos rūgštimi, įpilama etilo acetato, 25% natrio tiosulfato tirpalo ir suplakama. Jei yra molibdatų, atsiranda sieros nuosėdų, o etilo acetato sluoksnis nusidažo alyvine ar raudonai rusva penkiavalenčio molibdeno junginių spalva. Reakcija jautri. Jai reikia imti tiosulfato perteklių, kad jo užtektų oksidatoriams

suardyti. Urano, volframo, titano, vanadžio ir telūro junginiai nekenkia reakcijai.

Sieros rūgšties reakcija. Ant porcelianinio tiglio dangtelio užlašinama keletas lašų koncentruotos sieros rūgšties ir truputis tiriamojo tirpalo arba uždedama kietos tiriamosios medžiagos. Mišinys kaitinamas, kad išgaruotų sieros rūgšties perteklius. Kai jis truputį ataušta, į liekanas pučiama. Jei yra molibdeno, mišinys nusidažo mėlynai. Vanadis čia nudažo žalia spalva. Esant stibio ar alavo rūgšties, pridedama fosforo rūgšties, pašildoma, ir tuomet atliekama reakcija.

Mikrokristaloskopinė reakcija. Tiriamasis tirpalas parūgštinamas acto rūgštimi ir pridedama amonio chlorido. Mišinio lašas sumaišomas su praskiesto dinatrio hidrofosfato tirpalo lašu. Jei yra molibdatų, išsiskiria smulkūs, geltoni amonio fosfomolibdato kristalai (žr. 38 pav.). Šia reakcija randama daugiau kaip 0,1 gamos molibdeno.



38 pav. $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ kristalai

Dietilfosforo ditiorūgšties reakcija. Į 1—2 ml tiriamojo tirpalo dedamas toks pat tūris koncentruotos druskos ar sieros rūgšties, sumaišoma ir įpilama 1 ml 0,5 n reagento tirpalo. Jei yra molibdeno, tirpalas nusidažo avietine ar raudona spalva. Al, Cr, Fe, Mn, U, V, W, Zr šiai reakcijai nekenkia.

Taninas šarminius molibdatų tirpalus nudažo raudonai.

Pirogalolas acto rūgštimi parūgštintus molibdatų tirpalus nudažo oranžine spalva.

Difenilkarbazidas praskiestus molibdatų tirpalus nudažo mėlynai oranžine spalva.

75. VOLFRAMAS

Volframas yra baltas, sunkus, kietas ir trapus metalas. Jis tirpsta koncentruotų azoto ir HF rūgščių mišinyje. Smulkus metalas ištirpsta ir azoto bei druskos rūgščių mišinyje. Tirpina volframą ir oksalo rūgštis su vandenilio peroksidu. Šio metalo junginiai, lydomi su šarmų ar šarminių metalų karbonatų ir salietros ar natrio peroksido mišiniais, virsta tirpiomis medžiagomis. Volframo valentingumas junginiuose būna įvairus, bet analizėje dažniausiai pasitaiko šešiavalenčio volframo junginių — volframatų. Tik šarminių metalų ir amonio volframatai yra tirpūs, jie ir lengvai hidrolizuojasi.

Stiprios rūgštys volframatų tirpaluose, aukštesnėje temperatūroje, išskiria geltoną volframo rūgštį, tirpstančią šarmuose ir amoniake:

$$Na_2WO_4 + 2H^+ \longrightarrow H_2WO_4 + 2Na^+.$$

Jei tirpale yra fosforo, arseno, silicio ir kai kurių organinių rūgščių, volframo rūgštis nenusėda, nes pasidaro tirpios heteropolirūgštys:

$$H_3[P(W_3O_{10})_4], H_4[Si(W_3O_{10})_4], \quad H_5[B(W_3O_{10})_4].$$

Stipriomis atšaldytomis rūgštimis veikiamame tirpale išsiskiria kita volframo rūgšties modifikacija — baltoji volframo rūgštis, kuri koloidinius tirpalus sudaro lengviau, negu geltonoji.

Kai į šarminius volframatų tirpalus pilama tiek rūgšties, kad reakcija taptų neutrali (patikrinama lakmusu), susidaro vadinamieji paravolframatai, $3Na_2O \cdot 7WO_3$ ar $5Na_2O \cdot 12WO_3$, kurie vandenyje tirpsta blogiau, negu normalios druskos.

Ilgai virinami volframatų tirpalai drauge su geltonąja volframo rūgštimi sudaro vadinamuosius metavolframatus, pvz.:

$$Na_6[H_2(W_3O_{10})_4] \cdot aq.$$

Daugelis metavolframatų tirpsta vandenyje, tik gyvsidabrio ir švino druskos yra netirpios. Ilgai virinami metavolframatai suyra ir išskiria volframo rūgštį.

Sieros vandenilis ir amonio sulfidas volframatų tirpaluose neišskiria nuosėdų, nes sudaro koloidinį sulfidą arba tirpų tiovolframatą. Tiovolframatų tirpalus pilant į 6 n sieros rūgštį, išsiskiria šviesiai rudas volframo trisulfido ir sieros mišinys:

$$Na_2WO_4 + 4H_2S \longrightarrow Na_2WS_4 + 4H_2O;$$
$$Na_2WO_4 + 4(NH_4)_2S + 4H_2O \longrightarrow Na_2WS_4 + 8NH_4OH;$$
$$Na_2WS_4 + H_2SO_4 \longrightarrow WS_3 + Na_2SO_4 + H_2S.$$

Amonio sulfidas ir netirpią volframo rūgštį paverčia tirpiu tiovolframatu ir volframo trisulfido zoliu.

Bario ir kalcio chloridai, gyvsidabrio (1) nitratas ir švino acetatas neutraliuose volframatų tirpaluose nusodina atitinkamų metalų druskų baltas nuosėdas.

Reakcija su alavo dichloridu. Ant filtravimo popierėlio užlašinama po lašą koncentruotos druskos rūgšties, tiriamojo tirpalo ir pridedama alavo dichlorido. Jei yra volframo, atsiranda mėlyna spalva. Molibdenas tirpalą nudažo raudona spalva, kuri pranyksta, pridėjus druskos rūgšties. Reakcija geriau pavyksta šildant, bet tada ji atliekama baltame tiglyje ar ant tiglio dangtelio.

Reakcija su Sn, Zn ar Al. Į tiriamąjį tirpalą įdedama alavo ar cinko ir įpilama druskos rūgšties. Jei jame yra volframo, pamažu atsiranda mėlyna spalva, kuri ilgainiui virsta rusva.

Reakcijai kenkia molibdenas, titanas ir vanadis, nes ir jie sudaro mėlynus redukcijos produktus.

Reakcija su kalio rodanatu ir cinku. Į volframato tirpalą pridėjus koncentruotos druskos rūgšties, kalio rodanato ir gabaliuką cinko, atsiranda geltonai žalia spalva. Jei pirma įdėsime rodanato, paskiau druskos rūgšties ir pagaliau cinko, tai tirpalas, esant volframatų, įgauna ametisto spalvą.

Kalio heksaciano-feroatas volframatų tirpaluose išskiria rusvai raudonas nuosėdas.

Rodaminas B druskos rūgštimi parūgštintus tirpalus nudažo violetine spalva.

Cinchoninas išskiria nuosėdas labai praskiestuose tirpaluose.

Piramidonas koncentruotuose HCl tirpaluose pilnai nusodina volframatus.

Beta naftochinolinas išskiria volframatus kaip gelsvai baltas nuosėdas. Molibdatai rodo panašią reakciją, bet koncentruotuose rūgščių tirpaluose jie nenusodinami.

76. IRIDIS

Iridis yra baltas, kietesnis ir trapesnis, negu Pt, metalas. Jis yra labai atsparus chemikalams.

Kaitintas iridis beveik netirpsta rūgštyse. Redukuojant iridžio junginius, gaunamas smulkus metalas, kuris iš lėto tirpsta azoto bei druskos rūgščių mišinyje. Kaitinamas su natrio hidroksidu ir salietra, iridis virsta mėlynai juodu dioksidu, tirpstančiu azoto bei druskos rūgščių mišinyje. Juodas, nepatvarus iridžio tetrachloridas ir tamsiai žalias trichloridas pasidaro, kaitinant iridį chlore. Raudonoje kaitroje leidžiant chlorą į iridžio ir natrio chlorido mišinį, pasidaro natrio heksachloro-irideatas, kurio juodi kristalai sudaro tamsiai rudą heksahidrato tirpalą.

$$Ir + 2Cl_2 + 2NaCl \longrightarrow Na_2[IrCl_6].$$

Analizėje, paprastai, ir sutinkamas natrio heksachloro-irideatas.

Natrio šarmai raudonai rudą iridžio druskos tirpalo spalvą pakeičia žalsva trivalenčio iridžio junginių spalva. Tuo pat metu susidaro chloratų.

Kalio chloridas išskiria rusvai juodas nuosėdas:

$$[IrCl_6]^{2-} + 2KCl + 6H_2O \longrightarrow K_2[IrCl_6] \cdot 6H_2O + 2Cl^-.$$

Amonio chloridas nusodina tamsiai raudoną amonio heksachloro-irideatą, netirpstantį reagento pertekliuje.

Reduktoriai redukuoja iridį iki trivalenčio ir pakeičia tirpalo spalvą žalia arba išskiria smulkų iridį.

Sieros vandenilis iš pradžių redukuoja iridį iki trivalenčio ir nublukina tirpalą, išskirdamas sieros. Po to nusėda trivalenčio iridžio juodo sulfido, tirpstančio amonio sulfide ir azoto rūgštyje.

77. PLATINA

Platina yra pilkai baltas, minkštas, kalus, atsparus chemikalams metalas. Ji netirpsta pavienėse rūgštyse, bet tirpsta azoto ir druskos rūgščių ar kalio chlorato ir druskos rūgšties mišiniuose. Smulki platina tirpsta druskos rūgšties ir vandenilio peroksido mišinyje ir chloro vandenyje. Aukštoje temperatūroje platina reaguoja su šarmais, cianidais, natrio peroksidu, siera, arsenu, fosforu ir anglimi. Platina lengvai susilydo su metalais, ypač su alavu ir švinu.

Tirpdama platina azoto ir druskos rūgščių mišinyje sudaro hidro ir nitrozo heksachloro-plateatus:

$$H_2[PtCl_6], \quad (NO)_2[PtCl_6].$$

Tą mišinį pakartotinai garinant su druskos rūgštimi ir su vandeniu, nitrozo druska virsta hidroheksachloro-plateatu:

$$(NO)_2[PtCl_6] + H_2O \longrightarrow H_2[PtCl_6] + NO + NO_2.$$

Labai ilgai garinant, čia pasidaro hidrotetrachloro-platoato ir tirpalas įgauna rusvą spalvą. Tokį tirpalą paveikus chloru, platoatas pavirsta plateatu ir rusva spalva pradingsta.

Analizėje, paprastai, pasitaiko keturvalentė platina, nes dvivalentė lengvai pavirsta keturvalente, kurios heksachloro kompleksas yra gelsvai oranžinės spalvos.

Šarmai suardo heksachloro-plateato jonus, ir tirpalas beveik netenka geltonos spalvos; atsargiai rūgštinant tokius tirpalus acto rūgštimi, pasidaro baltų nuosėdų:

$$[PtCl_6]^{2-} + 6OH^- \longrightarrow [Pt(OH)_6]^{2-} + 6Cl^-,$$
$$[Pt(OH)_6]^{2-} + 2H^+ \longrightarrow Pt(OH)_4 + 2H_2O.$$

Sieros vandenilis karštuose tirpaluose išskiria tamsiai rusvas nuosėdas, ištirpstančias azoto ir druskos rūgščių mišinyje:

$$[PtCl_6]^{2-} + 2H_2S \longrightarrow PtS_2 + 6Cl^- + 4H^+.$$

Platinos disulfidas šiek tiek tirpsta polisulfidų tirpaluose (susidaro raudonos spalvos tiodruskos).

Alavo dichloridas redukuoja platinos junginius iki koloidinės platinos, kuri yra adsorbuojama alavo rūgšties, pasidarant vadinamajam „platinos purpurui“:

$$H_2[PtCl_6] + 2SnCl_2 \longrightarrow Pt + 2SnCl_4 + 2HCl,$$
$$SnCl_4 + 4H_2O \longrightarrow Sn(OH)_4 + 4HCl.$$

Toji reakcija pavyksta, esant bent 0,05 mg platinos 1 ml tirpalo. Oranžinė tirpalo spalva netrukus pasidaro dar ryškesnė, reikia tik įlašinti 1—2 lašus alavo dichlorido ir vengti koncentruotos druskos rūgšties, trukdančios hidrolizuotis alavo tetrachloridui.

Auksas ir gyvsidabris kenkia šiai reakcijai.

Kalio jodidas silpnai parūgštintus tirpalus nudažo spalvų skale nuo raudonos iki rusvos:

$$[PtCl_6]^{2-} + 6J^- \longrightarrow [PtJ_6]^{2-} + 6Cl^-.$$

Reakcijai kenkia sieros vandenilis, sieros dioksidas ir gyvsidabrio dichloridas.

Sieros dioksidas virimo temperatūroje redukuoja keturvalentę platiną iki dvivalentės ir nudažo tirpalą rusvai.

Skruzdžių rūgštis verdančiuose, neutraliuose tirpaluose išskiria juodą platiną:

$$[PtCl_6]^{2-} + 2HCOOH \longrightarrow Pt + 2CO_2 + 4H^+ + 6Cl^-.$$

Hidrazinas silpnai rūgščiuose, neutraliuose ir amoniakiniuose tirpaluose išskiria juodą platiną:

$$[PtCl_6]^{2-} + N_2H_4 \longrightarrow Pt + N_2 + 6Cl^- + 4H^+.$$

Metalai redukuoja platinos junginius iki laisvo metalo.

Amonio chlorido reakcija. Tiriamasis tirpalas parūgštinamas druskos rūgštimi. Paskui išgarinamas beveik sausai, įpilama 1 ml vandens ir pride-

dama tiek smulkaus amonio chlorido, kiek tik jo maišant ištirpsta. Šaldant mišinį ledu, susidaro geltonos kristalinės nuosėdos:

$$[PtCl_6]^{2-} + 2NH_4^+ \longrightarrow (NH_4)_2[PtCl_6].$$

Tąja reakcija aptinkama jau 0,3 mg platinos.

Aukso ir platinos radimas drauge. Tiriamojo tirpalo lašas užlašinamas ant filtravimo popieriaus ir atsargiai padžiovinama. Ant gautos dėmės plona stikline lazdele uždedama keletas lašelių ką tik paruošto alavo dichlorido tirpalo. Geltonai rusva dėmės vidurio spalva rodo esant platiną, o violetiniai ar mėlyni dėmės kraštai — auksą. Šia reakcija galima rasti 0,025 mg aukso šalia 1,25 mg platinos. Juo mažiau pridedama alavo dichlorido, juo ryškesnė reakcija.

78. SELENAS

Žinoma kelios seleno atmainos. Stiklo išvaizdos ir raudonasis selenas tirpsta anglies disulfide, o juodasis netirpsta. Kaitinamas ore, selenas sudega iki dioksido, o veikiamas azoto rūgštimi — virsta seleno dioksido ir selenitinės rūgšties mišiniu. Selenitai, veikiami chloru šarminėje terpėje, virsta selenatais:

$$3Se + 4HNO_3 + H_2O \longrightarrow 3H_2SeO_3 + 4NO,$$
$$SeO_3^{2-} + Cl_2 + H_2O \longrightarrow H_2SeO_4 + 2Cl^-.$$

Selenas, kaitinamas su metalais ar su vandeniliu, sudaro atitinkamus selenidus. Tokiu būdu junginiuose selenas esti dvivalentis, keturvalentis ir šešiavalentis. Analizėje dažniausiai pasitaiko selenitų ir rečiau — selenatų.

Selenitai

Vanduo šiek tiek hidrolizuoja selenitus. Šarminių metalų selenitai tirpsta vandenyje, o kitų metalų beveik netirpsta, bet tirpsta rūgštyse. Virinant selenitų tirpalus koncentruotoje druskos ir ypač bromo vandenilio rūgštyje, selenas išlekia kaip halogenidas.

Sieros vandenilis parūgštintuose selenitų tirpaluose išskiria geltoną sieros ir seleno mišinį, tirpstantį amonio ir šarminių metalų sulfidų tirpaluose:

$$H_2SeO_3 + 2H_2S \longrightarrow Se + 2S + 3H_2O.$$

Sieros dioksidas rūgščiuose tirpaluose nusodina raudonas seleno nuosėdas:

$$H_2SeO_3 + 2SO_2 + H_2O \longrightarrow Se + 2H_2SO_4.$$

Nuosėdos išsiskiria ir stipriai druskos rūgštimi parūgštintuose tirpaluose (tuo skiriasi nuo telūrito). Ilgesnį laiką virinamos nuosėdos įgauna pilkai juodą spalvą, nes susidaro juodojo seleno atmaina.

Reakcija pasiseka jau su 0,5 mg seleno.

Reduktoriai, kaip hidrazinas, hidroksilaminas, geležies (2) sulfatas, alavo dichloridas ir kiti, rūgščiuose selenitų tirpaluose išskiria raudoną selenį:

$$2NH_2OH \cdot HCl + H_2SeO_3 \longrightarrow Se + N_2O + 2HCl + 4H_2O.$$

Bario chloridas neutraliuose tirpaluose sudaro baltas nuosėdas, tirpstančias praskiestose rūgštyse:

$$SeO_3^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow BaSeO_3.$$

Reakcija su KJ ir HCl. Gabaliukas filtravimo popieriaus suvilgomas kalio jodido tirpalu, paskui užlašinama po lašą koncentruotos druskos rūgšties ir parūgštinto tiriamojo tirpalo. Jei yra selenito, atsiranda rusvai ruda dėmė, neišnykstanti nuo natrio tiosulfato tirpalo. Reakcija pavyksta jau su viena gama seleno.

Reakcija su tiošlapalu. Ant filtravimo popieriaus užberiama truputis tiošlapalo miltelių, kurie suvilgomi tiriamojo tirpalo lašu. Jei yra selenitų, atsiranda rausva dėmė.

Reakcija pavyksta jau su 0,2 gamos seleno. Nitratai ir dideli vario kiekiai kenkia reakcijai. Telūras ir bismutas čia sudaro geltonų nuosėdų.

Reakcija su kodeinu. Ištirpintas sieros rūgštyje kodeino fosfatas nuo kelių lašų selenito tirpalo nusidažo žaliai. Sieros rūgšties koncentracija turi būti ne didesnė kaip 75%. Reakcija pavyksta, kai seleno dioksido koncentracija didesnė už 0,00005%. Trivalentė geležis ir kiti oksidatoriai kenkia reakcijai, o arsenas (5) mažina reakcijos jautrumą.

Selenatai

Seleno rūgštis daugeliu savo ypatybių, ypač stiprumu ir bario druskos netirpumu, panaši į sieros rūgštį.

Chloro ir bromo vandeniliai tirpalų virimo temperatūroje redukuoja selenatus iki selenitų:

$$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2Cl^- \longrightarrow H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O.$$

Sieros vandenilis ir reduktoriai išskiria seleną tik tada, jei tirpalas virinamas su druskos rūgštimi, kuri redukuoja selenatus iki selenitų, o pastarieji išskiria seleną.

Bario chloridas išskiria baltas, praskiestose rūgštyse netirpias nuosėdas:

$$SeO_4^{2-} + Ba^{2+} \longrightarrow BaSeO_4.$$

79. TELŪRAS

Telūras, degdamas ore, virsta dioksidu. Su metalais jisai duoda telūridus, t. y. dvivalenčio telūro junginius. Veikiamas azoto rūgštimi, jis virsta telūritine rūgštimi. Keturvalenčio telūro junginiai, lydomi su kalio nitratu, kalio chloratu arba virinami su vandenilio peroksidu šarminėje terpėje, sudaro telūratus:

$$Te + O_2 \longrightarrow TeO_2; \quad 3Te + 4HNO_3 + H_2O \longrightarrow 3H_2TeO_3 + 4NO;$$

$$TeO_3^{2-} + H_2O_2 \longrightarrow TeO_4^{2-} + H_2O.$$

Analizėje pasitaiko telūritų ir telūratų.

Sausi telūro junginiai, šildomi su koncentruota sieros rūgštimi, nusidažo raudona spalva.

Telūritai

Telūritinė rūgštis beveik netirpsta vandenyje. Daugelio metalų telūritai taip pat mažai tetirpsta vandenyje, bet tirpsta rūgštyse. Vandenyje telūritai smarkiai hidrolizuojasi ir gali išskirti telūro dioksido ir telūritinės rūgšties nuosėdas.

Sieros vandenilis parūgštintuose telūritų tirpaluose nusodina iš pradžių raudonas, o paskui rusvas telūro disulfido nuosėdas. Ilgai virinamos, nuosėdos pasidaro tamsios, nes atsiranda laisvo telūro. Telūro disulfidas tirpsta ir koncentruotoje azoto rūgštyje.

Sieros dioksidas virimo temperatūroje išskiria juodas telūro nuosėdas:

$$TeO_2+2SO_2+2H_2O \longrightarrow Te+2H_2SO_4.$$

Koncentruotose rūgštyse nuosėdų nesusidaro, o praskiestose — redukcija lėtai tevyksta. Šiuo atveju palankiausia rūgšties koncentracija yra 2—3 n. Truputis kalio jodido čia veikia kaip katalizatorius. Reakcija pavyksta jau su 0,5 mg telūro.

Hidrazinas amoniakiniame tirpale redukuoja ilgai virinamus telūritų tirpalus iki juodo telūro:

$$N_2H_4 \cdot H_2SO_4+TeO_2+2NH_3 \longrightarrow Te+N_2+(NH_4)_2SO_4+2H_2O.$$

Šia reakcija dažnai galima surasti ir seleną, ir telūrą. Tam tikslui į 2 ml tiriamojo tirpalo suleidžiama 2—3 lašai koncentruotos sieros rūgšties, įmetama keletas grūdelių hidrazino sulfato ir pavirinama. Jei yra seleno, atsiranda raudona spalva arba raudonos nuosėdos. Nuosėdos nufiltruojamos, į 1 ml filtrato įpilama 1 ml koncentruoto amoniako, įmetama keletas grūdelių hidrazino sulfato ir virinama. Jei yra telūro, tirpalas nusidažo juodai rusva spalva.

Kai tiriamajame tirpale esti druskos rūgšties, drauge su selenu gali išsiskirti ir telūro.

Alavo dichloridas nelabai rūgščiame tirpale nusodina juodai rusvų telūro nuosėdų:

$$TeO_2+2SnCl_2+4HCl \longrightarrow Te+2SnCl_4+2H_2O.$$

Reakcija pavyksta, esant per 0,05 mg telūro. Auksas, platina ir selenas šiai reakcijai kenkia, nes juos redukuoja alavo dichloridas.

Telūratai

Telūro rūgštis yra silpna. Aukštesnėje temperatūroje ji virsta ne tokia tirpia, bet stipresne polirūgštimi:

$$4H_6TeO_6 \longrightarrow H_2Te_4O_{13}+11H_2O.$$

Vandenyje normalūs telūratai hidrolizuojasi labiau, negu polidruskos. Sarminių metalų telūratai yra tirpūs, o kitų metalų telūratai — daugiausia netirpūs junginiai.

Koncentruota druskos rūgštis virimo temperatūroje atpalaiduoja chlorą ir redukuoja telūratų tirpalus iki telūritų:

$$Na_2H_4TeO_6 + 4HCl \longrightarrow H_2TeO_3 + Cl_2 + 2NaCl + 3H_2O.$$

Sieros vandenilis karštuose telūratų tirpaluose reaguoja kaip ir su telūritais, o šaltuose — nereaguoja.

Reduktoriai, alavo dichloridas, hidrazinas, sieros dioksidas ir kiti, reaguoja su telūratais taip, kaip su telūritais.

Reakcija su vario sulfatu ir kalio persulfatu. Į pašarminto tiriamojo tirpalo lašą įlašinama po lašą praskiesto vario sulfato tirpalo, 2 n šarmų tirpalo, įmetama kristaliukas kieto kalio ar natrio persulfato ir šildoma iki virimo. Jei yra telūro, tirpalas nusidažo geltonai.

Šia reakcija surandama 1 gama telūro šalia 500 gamų seleno. Jodo rūgštis čia rodo tokią pat reakciją.

80. GERMANIS

Germanis yra pilkai baltas metalas. Jis tirpsta koncentruotoje sieros rūgštyje, azoto bei druskos rūgščių mišinyje ir šarminiuose vandenilio peroksido tirpaluose. Azoto rūgštis paverčia germanį dioksidu:

$$Ge + 2H_2SO_4 \longrightarrow GeSO_4 + SO_2 + 2H_2O;$$
$$3Ge + 4HNO_3 + 12HCl \longrightarrow 3GeCl_4 + 4NO + 8H_2O;$$
$$Ge + 2H_2O_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2GeO_3 + 3H_2O;$$
$$3Ge + 4HNO_3 \longrightarrow 3GeO_2 + 4NO + 2H_2O.$$

Ore kaitinamas, germanis taip pat virsta dioksidu. Dvivalenčio germanio junginiai, būdami stiprūs reduktoriai, nėra patvarūs. Todėl analizėje pasitaiko tik keturvalenčio germanio junginių, kurie visi yra bespalviai.

Sieros vandenilis rūgščiame tirpale išskiria baltas nuosėdas, tirpstančias amoniake ir amonio sulfide:

$$Ge^{4+} + 2S^{2-} \longrightarrow GeS_2,$$
$$3GeS_2 + 6NH_4OH \longrightarrow GeO_3^{2-} + 2GeS_3^{2-} + 6NH_4^+ + 3H_2O.$$

Kalio heksafluoro-germaneato susidarymo reakcija. Išskirtas germanio disulfidas suberiamas į platininį tiglį ir ištirpinamas nedideliame 3 n amoniako kiekyje. Gautasis tirpalas sausai išgarinamas ir pašildomas truputyje fluoro vandenilio rūgšties. Jei tirpalas neskaidrus, perfiltruojama bakelitiniame piltuvėlyje. Filtratas sausai išgarinamas, įlašinama 10 lašų fluoro vandenilio rūgšties, 10 lašų 6 n kalio karbonato, pridedama vienas mililitras vandens ir sušildoma iki virimo. Jei yra germanio, susidaro permatomos kalio heksafluoro-germaneato nuosėdos:

$$GeS_2 + 6HF + K_2CO_3 \longrightarrow K_2[GeF_6] + 2H_2S + CO_2 + H_2O.$$

Reakcija su molibdatu ir benzidinu. Silpnai rūgštaus ar šarminio tiriamojo tirpalo lašas užlašinamas ant filtravimo popieriaus, po to lašinama po lašą molibdato (1,5 g amonio molibdato, ištirpinto 10 ml koncentruotos azoto

rūgšties) ir 0,1% benzidino tirpalo acto rūgštyje, ir palaikoma amoniako garuose. Jei yra germanio, gaunama mėlyna dėmė. Reakcijai kenkia silicio, fosforo, arseno ir seleno rūgštys.

81. PENKTOSIOS KATIJONŲ GRUPĖS MIŠINIO ANALIZĖ

Penktajai katijonų grupei priskiriami jonai, kurių sulfidai netirpsta vandenyje ir praskiestose rūgštyse, bet ištirpsta šarminiame Na_2S tirpale, virsdami tiojonais. Šių jonų svarbiausi yra As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{4+} ir Hg^{2+}. Dvivalenčio alavo sulfidas, SnS, netirpsta natrio sulfido tirpale, todėl, atskiriant penktąją grupę nuo ketvirtosios, dvivalentis alavas paverstinas keturvalenčiu.

Penktosios grupės jonai sieros vandenilio atžvilgiu yra panašūs į ketvirtosios grupės jonus, nes visų jų sulfidų tirpumo sandaugos labai mažos. Dėl to sieros vandenilis rūgščiame tirpale išskiria ir penktosios, ir ketvirtosios grupių sulfidus (žr. 68 psk.):

$$2Sb^{3+} + 3S^{2-} \rightarrow Sb_2S_3;$$
$$Hg^{2+} + S^{2-} \rightarrow HgS.$$

Tačiau sulfidų mišinį veikiant natrio sulfido tirpalu, penktosios grupės sulfidai sudaro tirpias tiodruskas:

$$SnS_2 + Na_2S \rightarrow Na_2SnS_3;$$
$$As_2S_3 + 3Na_2S \rightarrow 2Na_3AsS_3.$$

Gyvsidabrio sulfidas ištirpsta tik šarminiuose natrio sulfido tirpaluose arba esant didelei sulfido jonų koncentracijai. Todėl galima taip skirti penktąją grupę nuo ketvirtosios, kad gyvsidabris (2) patektų prie ketvirtosios grupės jonų.

V grupės jonų mišiniui analizuoti imama 20 lašų skaidraus tirpalo. Turint drumstą tirpalą, stengiamasi ištirpinti nuosėdas kiek galima mažesniame HCl kiekyje. Taip pat daroma ir su kieta analizuojamąja medžiaga. Į analizei skirtą tirpalą įlašinama keli lašai 3% H_2O_2 ir porą minučių pašildoma, kad dvivalentis alavas virstų keturvalenčiu. Po to tirpalas pašarminamas koncentruotu amoniaku, silpnai parūgštinamas 2 n druskos rūgštimi, įpilama 0,2 tirpalo tūrio 2 n HCl ir įlašinama 2 lašai amonio jodido tirpalo, kuris skatina arseno sulfidą

nusėsti. Tuomet tirpalas sušildomas, kelias minutes leidžiama H_2S, praskiedžiama lygiu vandens tūriu ir dar porą minučių leidžiama sieros vandenilio. Paskui nuosėdos centrifuguojamos ir perplaunamos vandeniu su trupučiu amonio chlorido.

Nuosėdose (a) esti visi V grupės jonų sulfidai.

As ir Hg atskyrimas nuo Sb ir Sn. Perplautos sulfidų nuosėdos (a) apipilamos 8 lašais koncentruoto HCl ir pašildomos keletą minučių. Arseno ir gyvsidabrio sulfidai lieka nuosėdose, o stibio ir alavo sulfidai ištirpsta. Paskui tirpalas centrifuguojamas, ir nuosėdos (b) perplaunamos vandeniu, į kurį įdėta truputis KNO_3.

Nuosėdose (b) ieškoma As ir Hg, o **centrifugate** (c) — Sn ir Sb.

Alavo radimas. Su centrifugato (c) lašu atliekama alavo mikrokristaloskopinė reakcija su CsCl ar RbCl (žr. 73 psk.), arba paimama pora lašų centrifugato, įmetama kruopelytė magnio, palaukiama, kol pilnai ištirps, pridedama lašas koncentruoto HCl, truputį pašildoma, nucentrifuguojama išsiskyręs stibis, ir centrifugate gyvsidabrio dichlorido ar amonio fosfomolibdato reakcijomis (žr. 73 psk.) ieškoma alavo.

Stibio radimas. Centrifugato (c) lašas užlašinamas ant gabalėlio alavo folijos (staniolio). Atsiradusi juoda dėmė perplaunama vandeniu ir ką tik paruoštu NaBrO tirpalu. Jei yra stibio, dėmė nepradingsta. Stibiui surasti galima atlikti fosfomolibdeno rūgšties ar metilo violetinio reakcijas (žr. 72 psk.).

As atskyrimas nuo Hg. Nuosėdos (b) apipilamos 7 lašais vandens, dedama kieto $(NH_4)_2CO_3$, kiek tik tirpsta. Po to atsargiai pašildoma ir išmaišoma. Nuosėdos centrifuguojamos ir perplaunamos vandeniu, į kurį įdėta truputis NH_4Cl.

Centrifugate (d) esti amonio arsenito ir tioarsenito, o nuosėdose (e) — gyvsidabrio sulfido ir sieros.

Arseno radimas. Centrifugato (d) dalis parūgštinama 2 n HCl. Esant arseno, išsiskiria geltonos As_2S_3 nuosėdos.

Likusi centrifugato (d) dalis porą minučių pašildoma su 2 lašais H_2O_2. Arsenitas ir tioarsenitas čia virsta arsenatu, su kuriuo galima atlikti amonio molibdato ar mikrokristaloskopinę magnio druskų reakcijas (žr. 71 psk.).

Gyvsidabrio radimas. HgS ir S nuosėdos (e) apipilamos 2 lašais koncentruoto HCl, įlašinama 2 lašai KJ tirpalo ir pašil-

doma porą minučių. HgS čia virsta $[HgJ_4]^{2-}$. Paskui nucentrifuguojama siera, centrifugatas pašildomas, kad išlėktų H_2S, pridedama lašas 2 n. amoniako ir perteklius 25% NaOH. Jei yra gyvsidabrio, susidaro raudonai rudos $[Hg_2ONH_2]J$ nuosėdos.

Galima gyvsidabrio ieškoti ir kitaip. HgS nuosėdos ištirpinamos, šildant su keliais lašais HCl ir HNO_3 mišinio. Paskui siera nucentrifuguojama, pašalinamas rūgščių perteklius, garinant centrifugatą beveik sausai, liekana praskiedžiama vandeniu, ir pagaliau atliekama alavo dichlorido reakcija (žr. 58 psk.).

82. PENKTOSIOS IR KETVIRTOSIOS KATIJONŲ GRUPIŲ MIŠINIO ANALIZĖ

Į kūginį mėgintuvėlį įlašinama 2 lašai koncentruoto HCl ir maišant pridedama 20—30 lašų tiriamojo tirpalo drauge su sudrumstomis nuosėdomis. Po kelių minučių nuosėdos centrifuguojamos ir perplaunamos šaltu, HCl parūgštintu vandeniu.

Nuosėdose esti AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$ ir dalis Bi, Sb bei Sn oksidruskų. Jose surandami Ag, Hg ir Pb taip, kaip 70 psk. aprašyta.

Į chloridų centrifugatą dedama H_2O_2, paskui pašarminama amoniaku, parūgštinama HCl, ir sieros vandeniliu nusodinami sulfidai (žr. 81 psk.), Sulfidų nuosėdos centrifuguojamos ir perplaunamos vandeniu su trupučiu amonio chlorido. Perplautos nuosėdos apipilamos 10 lašų šarminio natrio sulfido tirpalo, paskui maišoma, šildoma 3 minutes, pridedama 10 lašų vandens ir centrifuguojama. Centrifugatas atskiriamas, o nuosėdos dar kartą apipilamos minėtu šarminiu Na_2S tirpalu, maišomos, šildomos ir centrifuguojamos. Šitai atlikus abu centrifugatai sujungiami (a).

Nuosėdose esti CdS, CuS, Bi_2S_3 ir PbS, kurie perplaunami vandeniu su trupučiu amonio chlorido. Sulfidų nuosėdos apipilamos 5 lašais vandens ir 10 lašų pusiau praskiesto HNO_3, pridedama truputėlis kalio ar natrio nitrito, pašildoma, nucentrifuguojama išsiskyrusi siera ir analizuojama sisteminiu ar glicerininiu-šarminiu būdais (žr. 70 psk.).

Sujungtuose centrifugatuose (a) esti V grupės tiojonai, būtent: AsS_3^{3-}, AsS_4^{3-}, SbS_3^{3-}, SbS_4^{3-}, SnS_3^{2-} ir HgS_2^{2-}. Tiojonams suardyti į maišomą tirpalą lašinama koncentruota acto

rūgštis iki rūgščios reakcijos — išsiskiria As, Sb, Sn ir Hg sulfidai ir siera.

Nuosėdos nucentrifuguojamos. Į centrifugato lašą pridedama acto rūgšties, kad būtų įsitikinta, ar pilnai jos nusėdo. Paskui nuosėdos pašildomos su centrifugatu, kuris išpilamas lauk. Likusios nuosėdos perplaunamos vandeniu su trupučiu NH_4Cl. Perplautose nuosėdose surandamas arsenas, gyvsidabris, alavas ir stibis (žr. 81 psk.).

83. VISŲ PENKIŲ KATIJONŲ GRUPIŲ MIŠINIO ANALIZĖ

Pirmiausia atskirose analizuojamojo tirpalo dalyse ieškoma NH_4^+, Fe^{2+} ir Fe^{3+} (žr. 55 psk.). Po to į kūginį mėgintuvėlį įdedama 2 lašai koncentruoto HCl ir maišant įlašinama 25 lašai tiriamojo tirpalo kartu su sudrumstomis nuosėdomis. Po dviejų minučių nuosėdos nucentrifuguojamos ir perplaunamos šaltu vandeniu su pora lašų praskiesto HCl.

Nuosėdose esti AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, $PbSO_4$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ ir dalis Sb, Sn bei Bi oksidruskų. Šios nuosėdos analizuojamos, kaip 70 psk. aprašyta.

Centrifugate esti likusieji visų penkių grupių jonai. Į jį įlašinama keli lašai 3% H_2O_2 ir pašildoma kelias minutes, kad Sn^{2+} susioksiduotų iki Sn^{4+}. Į šį tirpalą supilamos ištirpintos Sb, Sn ir Bi oksidruskos, patekusios prie chloridų ir sulfatų (žr. 70 psk.). Paskui lašinama koncentruoto amoniako iki šarminės reakcijos ir 2 n HCl — iki silpnai rūgščios reakcijos ir po to pridedama 2 n HCl penktadalis turimo tirpalo tūrio. Į taip paruoštą tirpalą įlašinama 2 lašai NH_4J tirpalo, pagreitinančio arseno sulfido nusėdimą, sušildoma iki 60—70° ir 5—7 minutes leidžiama H_2S. Tuomet tirpalas praskiedžiamas lygiu vandens tūriu ir dar porą minučių leidžiama H_2S. Šitai atlikus, nuosėdos centrifuguojamos, o į centrifugatą įpilama ką tik paruošto sieros vandenilio tirpalo, kad būtų įsitikinta, ar nebesidaro nuosėdų. Jei nuosėdų pasirodo, įlašinama 20 lašų vandens ir vėl leidžiama H_2S. Kai nuosėdos pilnai nusėda, centrifuguojama.

Centrifugate esti I, II ir III grupių jonai. Jis analizuojamas, kaip 55 psk. aprašyta.

Nuosėdose esti IV ir V grupės sulfidų, kurie perplaunami vandeniu su trupučiu amonio chlorido. Perplautos nuosėdos api-

pilamos 10 lašų šarminio Na_2S tirpalo, maišomos ir šildomos 3 minutes. Paskui pridedama 10 lašų vandens ir centrifuguojama. Centrifugatas atskiriamas, o nuosėdos dar kartą tokiu pat būdu veikiamos šarminiu Na_2S tirpalu ir centrifuguojamos. Sitai atlikus, abu centrifugatai sujungiami.

Nuosėdose esti CdS, CuS, Bi_2S_3 ir PbS, kurie perplaunami vandeniu, turinčiu truputį NH_4Cl, ir analizuojami (žr. 70 psk.).

Sujungtuose centrifugatuose esti V grupės tiojonų, kurie analizuojami taip, kaip 81 ir 82 poskyryje aprašyta.

VI. ANIJONŲ REAKCIJOS

Pirmoji anijonų grupė

84. CIANIDAS

Ciano vandenilis yra migdolų kvapo, lakus (virimo temperatūra 26°), myštąs su vandeniu, bespalvis skystis. Tai labai silpna rūgštis. Šarminių ir šarminių žemės metalų cianidai tirpale hidrolizuojasi ir rodo šarminę reakciją:

$$KCN + H_2O \rightarrow OH^- + K^+ + HCN.$$

Laikomi šviesoje drėgni šarminių metalų cianidai suyra:

$$KCN + 2H_2O \rightarrow HCOOK + NH_3.$$

Cianidai — stiprūs reduktoriai. Vandenyje oro deguonis oksiduoja juos iki cianatų:

$$2KCN + O_2 \rightarrow 2KCNO.$$

Koncentruota sieros rūgštis suardo cianidus, o praskiesta — atpalaiduoja ciano vandenilį:

$$2HCN + H_2SO_4 + 2H_2O \rightarrow 2CO + (NH_4)_2SO_4;$$
$$KCN + H_2SO_4 \rightarrow HCN + KHSO_4.$$

Šarminių metalų cianidai, lydomi su alavo, stibio, švino, vario ir kitų metalų oksidais, virsta cianatais ir išskiria laisvą metalą:

$$4KCN + 2SnO_2 \rightarrow 4KCNO + 2Sn.$$

Kaitinami sunkiųjų ir tauriųjų metalų cianidai suyra:

$$3Fe(CN)_2 \rightarrow Fe_3C + 2(CN)_2 + C + N_2;$$
$$2AgCN \rightarrow 2Ag + (CN)_2.$$

Dicianas yra bespalvės, vandenyje tirpstančios dujos. Jo tirpalai reaguoja su sieros vandeniliu ir šarmais:

$$(CN)_2 + 2H_2S \rightarrow H_2NSC - CSNH_2;$$
$$(CN)_2 + 2KOH \rightarrow KCN + KCNO + H_2O.$$

Kompleksiniai cianidai pasidaro, tirpstant metalams, metalų hidroksidams arba cianidams šarminių metalų cianidų tirpaluose:

$$2Au + 4KCN + \tfrac{1}{2}\, O_2 + H_2O \rightarrow 2K[Au(CN)_2] + 2KOH;$$
$$Fe(OH)_3 + 6KCN \rightarrow K_3[Fe(CN)_6] + 3KOH;$$
$$Cd(CN)_2 + 2KCN \rightarrow K_2[Cd(CN)_4].$$

Vandenyje tirpsta tik šarminių, šarminių žemės metalų ir gyvsidabrio cianidai. Gyvsidabrio dicianidas tiek mažai disocijuotas, kad jis nerodo cianido reakcijų. Jį suardo magnis, sieros vandenilis ir kalio jodidas, o pasidarę ciano vandenilis jau rodo cianido reakcijas:

$$Hg(CN)_2 + Mg + 2H_2O \rightarrow 2HCN + Hg + Mg(OH)_2;$$
$$Hg(CN)_2 + H_2S \rightarrow 2HCN + HgS;$$
$$Hg(CN)_2 + 4KJ \rightarrow 2KCN + K_2[HgJ_4].$$

Sidabro nitratas, atsargiai dedamas į cianidų tirpalą, iš pradžių neišskiria nuosėdų, nes pasidaro diciano-argentatas, bet, pridejus daugiau reagento, išsiskiria baltos sidabro diciano-argentato nuosėdos, tirpstančios cianiduose, amoniake, amonio karbonate ir natrio tiosulfate, bet netirpstančios praskiestose rūgštyse:

$$2CN^- + Ag^+ \rightarrow [Ag(CN)_2]^-,$$
$$[Ag(CN)_2]^- + Ag^+ \rightarrow Ag[Ag(CN)_2].$$

Švino acetatas išskiria baltas nuosėdas:

$$2CN^- + (CH_3COO)_2Pb \rightarrow Pb(CN)_2 + 2CH_3COO^-.$$

Geležies trichloridas nusodina rudas nuosėdas, tirpstančias cianidų pertekliuje:

$$3CN^- + Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3HCN,$$
$$Fe(OH)_3 + 6CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + 3OH^-.$$

Berlyno mėlynojo reakcija. Į neutralų ar silpnai šarminį tiriamąjį tirpalą įlašinama du lašai geležies (2) sulfato, 4 lašai natrio šarmų, pavirinama ir parūgštinama druskos rūgštimi. Po to pridedama 2—3 lašai geležies trichlorido tirpalo. Jei yra cianidų, tirpalas nusidažo mėlynai arba jame išsiskiria Berlyno mėlynojo nuosėdų:

$$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2,$$
$$Fe(OH)_2 + 6CN^- \rightarrow [Fe(CN)_6]^{4-} + 2OH^-,$$
$$3[Fe(CN)_6]^{4-} + 4Fe^{3+} \rightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3.$$

Geležies rodanato susidarymo reakcija. Ant laikrodžio stiklo sumaišomas tiriamojo tirpalo lašas su ką tik paruošto amonio polisulfido lašu ir atsargiai šildoma, kol mišinio kraštai pagelsta. Po to pridedama 2 lašai $FeCl_3$ tirpalo. Jei yra cianidų, atsiranda raudona geležies rodanato spalva:

$$CN^- + (NH_4)_2S_2 \rightarrow SCN^- + (NH_4)_2S,$$
$$3SCN^- + Fe^{3+} \rightarrow Fe(SCN)_3.$$

Vario sulfido reakcija. Ant filtravimo popieriaus uždedama ką tik nusodintos CuS suspensijos ir keli lašai tiriamojo tirpalo. Esant cianidų, tuojau ištirpsta CuS:

$$2CuS + 10KCN \rightarrow 2K_3[Cu(CN)_4] + (CN)_2 + 2K_2S.$$

Pikrino rūgšties reakcija. Į cianido tirpalą įpilama truputis 0,4% pikrino rūgšties tirpalo, KOH tirpalo ir pavirinama. Susidaręs kalio purpureatas nudažo tirpalą raudonai.

Vario acetato ir benzidino reakcija naudojama mažiems HCN kiekiams ore surasti. Juostelė filtravimo popieriaus suvilgoma ką tik paruoštu reagentu ir palaikoma ore 7 sekundes. Jei 1 m^3 oro yra per 0,077 g HCN, juostelė nusidažo intensyviai mėlynai. Penkis kartus mažesni HCN kiekiai nudažo popierėlį vos pastebima mėlyna spalva. Šią reakciją rodo ir visa eilė kitų oksidatorių.

Reagentui paruošti ištirpinama 3 g vario acetato litre vandens. 475 ml prisotinto benzidino acetato vandeninio tirpalo praskiedžiama iki litro. Abu tirpalai laikomi atskirai. Po kelis šių tirpalų mililitrus sumaišoma popieriui suvilgyti.

Degant angliai ore arba deguonyje, pasidaro anglies dioksidas, kuris su vandeniu sudaro nepatvarią anglies rūgštį. Tai yra silpna dvivandenilė rūgštis, disocijuojanti į hidrokarbonato ir karbonato jonus:

$$H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3^-, \quad HCO_3^- \rightarrow H^+ + CO_3^{2-}.$$

Tik šarminių metalų ir amonio karbonatai yra tirpios medžiagos. Sunkiųjų metalų hidrokarbonatų tirpumas yra didesnis, negu normalių karbonatų. Šarminių metalų karbonatų tirpalai dėl hidrolizės rodo šarminę reakciją:

$$Na_2CO_3 + 2H_2O \rightleftarrows 2Na^+ + 2OH^- + H_2CO_3.$$

Hidrokarbonatai aukštesnėje temperatūroje lengvai suskyla:

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Kaitinami bario, kalio ir natrio karbonatai beveik neskyla. Magnio karbonatas suskyla 600°, o kalcio — 900° temperatūroje. Tauriųjų metalų karbonatai kaitinami palieka laisvą metalą:

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2;$$
$$2Ag_2CO_3 \rightarrow 4Ag + 2CO_2 + O_2.$$

Rūgštys suardo karbonatus ir hidrokarbonatus ir atpalaiduoja anglies dioksidą (išlekia burbuliukai):

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CO_2 + CaCl_2 + H_2O;$$
$$NaHCO_3 + HCl \rightarrow CO_2 + NaCl + H_2O.$$

Kai kurie karbonatiniai mineralai, pvz. magnezitas, $MgCO_3$, suardomi tik karštų rūgščių.

Bario chloridas karbonatų tirpaluose išskiria baltas, kristalines nuosėdas:

$$CO_3^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaCO_3.$$

Naujai paruošti hidrokarbonatai nuosėdų neišskiria, bet, mišiniui pastovėjus, jos išsiskiria, nes atsiranda karbonatų:

$$2NaHCO_3 \rightleftarrows Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Sidabro nitratas nusodina baltas, netrukus pajuostančias nuosėdas; šildomos jos dar greičiau juodija:

$$CO_3^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2CO_3,$$
$$Ag_2CO_3 + H_2O \rightarrow Ag_2O + H_2CO_3.$$

Sunkiųjų metalų druskos taip pat išskiria netirpių karbonatų nuosėdas. Alavo, aliuminio, chromo ir geležies (3) druskos sudaro hidroksidų nuosėdas:

$$3CO_3^{2-} + 2Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3CO_2.$$

Anglies dioksido radimas. Kadangi rūgštimis ardomi karbonatai ir hidrokarbonatai atpalaiduoja anglies dioksidą, tai anglies dioksido radimas esti karbonato ar hidrokarbonato buvimo įrodymas.

Anglies dioksidas su kalcio ar bario hidroksidu sudaro baltų nuosėdų. Reakcijai atlikti tiriamoji medžiaga mėgintuvėlyje apipilama praskiesta sieros ar druskos rūgštimi ir šildoma. Ties mėgintuvėlio anga laikoma lazdelė, suvilgyta skaidriu kalcio ar bario hidroksido tirpalu. Jei yra anglies dioksido ar buvo karbonatų, bario arba kalcio hidroksido tirpalas susidrumsčia nuo susidariusių karbonatų nuosėdų:

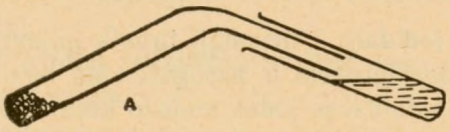
$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O.$$

Lazdelę reikia taip laikyti, kad ji neliestų mėgintuvėlio sienelių ir kad mišinys jos neaptaškytų. Anglies dioksidu ilgai veikiamo tirpalo drumstumas pradingsta, nes pasidaro tirpus hidrokarbonatas:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2.$$

Rūgštinami sulfitų ir tiosulfatų tirpalai atpalaiduoja sieros dioksidą, kuris taip pat gali sudaryti netirpių kalcio sulfito nuosėdų. Todėl, ieškant karbonato, reikia vandenilio peroksidu oksiduoti sulfito ir tiosulfato jonus.

Anglies dioksidui surasti naudojamas 39 pav. pavaizduotas aparatas. Mėgintuvėlyje A šildoma tiriamoji parūgštinta me-



39 pav. CO_2 radimas

džiaga, o kitame mėgintuvėlyje anglies dioksidas sugaunamas kalcio ar bario hidroksido tirpalu, kuris ir susidrumsčia nuo išsiskyrusio karbonato.

Šią reakciją galima atlikti ir 7 psk., 11 pav., pavaizduotame inde. Keliolika lašų tiriamojo tirpalo ar truputis kietos medžiagos apipilama 2 n HCl, indas užkemšamas kamščiu su prakištu, susiaurintu vamzdeliu, į kurį įleidžiama pora lašų kalcio ar bario hidroksido tirpalo. Šis susidrumsčia nuo anglies dioksido.

86. NITRITAS

Bevandenė nitritinė rūgštis nežinoma, net vandeniniai jos tirpalai yra nepatvarūs. Koncentruotuose tirpaluose iš jos pasidaro azoto oksidų, o praskiestuose — azoto rūgšties ir azoto monoksido:

$$2HNO_2 \rightleftarrows N_2O_3 + H_2O \rightleftarrows NO_2 + NO + H_2O;$$
$$3HNO_2 \rightleftarrows HNO_3 + 2NO + H_2O.$$

Tai yra silpna rūgštis. Ji gali veikti kaip oksidatorius ir kaip reduktorius:

$$5HNO_2 + 2HMnO_4 \rightarrow HNO_3 + 2Mn(NO_3)_2 + 3H_2O,$$
$$2HNO_2 + H_2S \rightarrow S + 2NO + 2H_2O.$$

Nitritai yra tirpūs, tik sidabro nitritas beveik netirpsta. Rūgštinant nitritus, visada pasidaro truputis azoto rūgšties. Kaitinami kalio ir natrio nitritai neskyla, amonio nitritas skyla, atpalaiduodamas azotą, o kitų metalų kaitinami nitritai atskelia azoto oksidus.

Rūgštys ardo nitritus:

$$NaNO_2 + H^+ \rightarrow HNO_2 + Na^+;$$
$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + 2NO + H_2O.$$

Reakcija su jodidais. Į tiriamąjį tirpalą įpilama kalio jodido tirpalo, krakmolo kleisterio ir parūgštinama acto rūgštimi. Jei yra nitritų, atsipalaidavęs jodas nudažo krakmolo kleisterį mėlyna spalva:

$$2HNO_2 + 2HJ \rightarrow J_2 + 2NO + 2H_2O.$$

Reakcija jautri, bet nebūdinga nitritui, nes daugelis oksidatorių taip pat atpalaiduoja jodą.

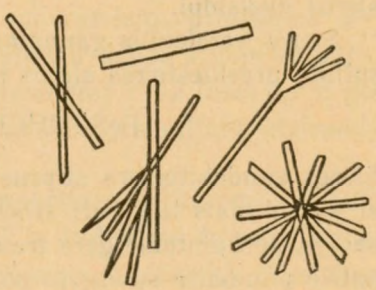
Reakcija su kobalto chloridu. Į koncentruotą tiriamąjį tirpalą įpilama kobalto chlorido tirpalo, acto rūgšties ir truputis kalio chlorido. Jei yra nitritų, išsiskiria geltonų nuosėdų:

$$7KNO_2 + Co^{2+} + 2CH_3COOH \rightarrow$$
$$\rightarrow K_3[Co(NO_2)_6] + NO + 2CH_3COOK +$$
$$+ 2K^+ + H_2O.$$

Griso reakcija. Į 5 ml tiriamojo tirpalo įlašinama pora lašų Griso reagento. Jei yra nitritų, tirpalas paraudonuoja. Šia reakcija galima rasti 0,01 mg nitrito tirpalo litre. Nitratai tos reakcijos nerodo.

Griso reagentui paruošti 0,5 g sulfanilinės rūgšties ištirpinama 150 ml 30% acto rūgštyje (I tirpalas); 0,1 g alfa naftilamino tirpinama 20 ml verdančio vandens, paskui bespalvis skystis nupilamas nuo mėlynų nuosėdų ir sumaišomas su 150 ml praskiestos acto rūgšties (II tirpalas); I ir II tirpalai sumaišomi ir laikomi tamsaus stiklo butelyje.

Reakcija su neutraliuoju raudonuoju. Truputis tiriamojo tirpalo praskiedžiama iki 10 ml, įpilama 2 ml 0,002% neutraliojo raudonojo vandeninio tirpalo ir 4 ml 25% fosforo rūgšties. Jei yra nitritų, tirpalas nusidažo mėlynai. Nitratai, geležies ir mangano druskos tai reakcijai nekenkia.



40 pav. $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_2$ kristalai

Reakcija su nitronu (mikrokristaloskopinė) atliekama kaip su nitratu (žr. 119 psk.), tik čia susidaro 40 pav. pavaizduotos formos kristalai.

Aliuminis ir cinkas redukuoja nitritus, kaip ir nitratus (žr. 119 psk.), iki amoniako.

Nitritų pašalinimas. Nitritai suardomi ir pašalinami, šildant jų tirpalus su kietu amonio chloridu ar sulfatu ir taip pat šildant su šlapalu rūgščioje terpėje:

$$NH_4^+ + NO_2^- \rightarrow N_2 + 2H_2O;$$
$$2NO_2^- + CO(NH_2)_2 + 2H^+ \rightarrow 2N_2 + CO_2 + 3H_2O.$$

Keturiuose tiriamojo tirpalo lašuose ištirpinama 0,1 g šlapalo, ir tas tirpalas sulašinamas į 3 lašus 2 n sieros rūgšties. Naujas lašas lašinamas, tik reakcijai pasibaigus.

Nitratus galima rasti, tik pašalinus nitritus. Tačiau jei yra daugiau nitritų, dalis jų visada esti oksiduota iki nitratų. Todėl, suradus nitritų, galima kalbėti tik apie didesnių nitrato kiekių radimą.

87. SULFIDAS

Sieros vandenilis yra bespalvės, nemalonaus kvapo dujos, neblogai tirpstančios vandenyje (3 tūriai viename vandens tūryje). Jo tirpalai, jau oro deguonies veikiami, pamažu išskiria sierą:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S + 2H_2O.$$

Sieros vandenilis yra silpna dvivandenilė rūgštis:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-,$$
$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{2-}.$$

Tirpūs tėra amonio ir šarminių metalų sulfidai, kurių tirpalai yra smarkiai hidrolizuoti. Kaitinami ore, sulfidai oksiduojasi ir virsta metalo oksidais ir iš dalies sulfatais, atsipalaiduojant sieros dioksidui.

Sieros vandenilis gaunamas laboratorijose, veikiant geležies sulfidą praskiestomis sieros ar druskos rūgštimis:

$$FeS + 2HCl \rightarrow H_2S + FeCl_2.$$

Sieros vandenilis yra stiprus nuodas, todėl visi darbai su juo ar su sulfidais turi būti atliekami tik specialiame **sulfidų kambaryje,** aprūpintame gera trauka. Sieros vandenilis randamas iš natrio pliumbitu suvilgyto popierėlio pajuodavimo:

$$H_2S + Na_2PbO_2 \rightarrow PbS + 2NaOH.$$

Vietoj pliumbito tirpalo galima imti 10% švino acetato tirpalą. Sieros vandenilis užuodžiamas, kai jo koncentracija ore yra ne mažesnė kaip 1 : 50 000.

Vario ir sidabro paviršiai pajuosta nuo sieros vandenilio ar nuo tirpių sulfidų (žr. kepesių reakciją, 144 psk.).

Praskiestos rūgštys sulfidų tirpaluose atpalaiduoja sieros vandenilį:

$$Na_2S + H_2SO_4 \rightarrow H_2S + Na_2SO_4.$$

Oksidatoriai rūgščiame tirpale oksiduoja sieros vandenilį iki sieros arba net iki sieros rūgšties, o šarminėje terpėje paverčia sulfatais:

$$3H_2S + 2HNO_3 \rightarrow 3S + 2NO + 4H_2O;$$
$$H_2S + H_2O_2 \rightarrow S + 2H_2O;$$
$$ZnS + 4Na_2O_2(Na_2CO_3) \rightarrow ZnSO_4 + 4Na_2O(Na_2CO_3).$$

Sidabro nitratas sulfidų tirpaluose išskiria juodas nuosėdas:

$$S^{2-} + 2Ag^{+} \rightarrow Ag_2S.$$

Netirpūs sidabro junginiai ir patsai sidabras taip pat pajuosta nuo tirpių sulfidų ir sieros vandenilio.

Natrio nitroprusido reakcija. Tiriamoji medžiaga, įdėta į mėgintuvėlį, apipilama praskiesta druskos rūgštimi ir šildoma, laikant prie mėgintuvėlio angos filtravimo popierėlį, sušlapintą natrio nitroprusido ir amoniako tirpalais. Jei yra sulfidų, lekiąs iš mėgintuvėlio sieros vandenilis nudažo popierėlį violetine spalva, kuri netrukus išblunka. Rūgštys tuojau išblukina popierėlio spalvą.

Parafenilendiamino reakcija. Į mėgintuvėlį įlašinama tiriamojo tirpalo lašas, pripilama 10 ml vandens, pridedama 4—5 lašai koncentruotos druskos rūgšties ir kelios kruopelės parafenilendiamino. Kai jos ištirpsta, įlašinama 1—2 lašai 0,1 n geležies trichlorido tirpalo ir sumaišoma. Jei yra sulfidų, atsiranda violetinė spalva.

Dimetilparafenileno diamino reakcija. Į tiriamąjį tirpalą įpilama 0,1 tūrio koncentruoto HCl ir pridedama truputėlis reagento. Kai reagentas ištirpsta, įlašinama 2 lašai 0,1 n geležies trichlorido tirpalo ir sumaišoma. Esant sulfido, po kurio laiko tirpalas nusidažo mėlyna metileno mėlynojo spalva.

Azido reakcija. Į tirpių sulfidų tirpalą dedama natrio azido ir jodo mišinio. Jei yra sulfido, reagento spalva išblunka ir staiga atsipalaiduoja azotas. Jodas reaguoja su azidais, tik esant sulfidų:

$$2NaN_3 + J_2 \rightarrow 3N_2 + 2NaJ.$$

Reagentui paruošti ištirpinama 3 g natrio azido 100 ml 0,1 n jodo tirpalo kalio jodide.

Degant sierai, sulfidams ir veikiant koncentruota sieros rūgštimi mažai veiklius metalus (Cu, Hg, Ag), pasidaro sieros dioksidas:

$$S + O_2 \rightarrow SO_2;$$
$$2ZnS + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2ZnO;$$
$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow SO_2 + CuSO_4 + 2H_2O.$$

Tai bespalvės, aštraus kvapo, gerai tirpstančios vandenyje dujos:

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + SO_3^{2-}.$$

Sulfitinė rūgštis yra dvivandenilė ir silpna. Jos druskos lengvai hidrolizuojasi. Vandenyje tirpsta tik šarminių metalų amonio ir magnio sulfitai. Sulfitų tirpumas padidėja, veikiant juos sieros dioksidu, nes susidaro tirpesni hidrosulfitai:

$$CaSO_3 + SO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HSO_3)_2.$$

Kadangi jau oro deguonis oksiduoja sulfitus iki sulfatų, tai, tirpinant rūgštyse švino ir bario sulfitus, susidaro netirpių tų metalų sulfatų. Sulfitinė rūgštis labai rūgščiuose tirpaluose veikia kaip oksidatorius, o mažai rūgščiuose — kaip reduktorius:

$$SO_2 + 4HCl \rightarrow S + 2Cl_2 + 2H_2O;$$
$$5H_2SO_3 + 2KMnO_4 \rightarrow 2H_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Šarminių metalų sulfitai kaitinami susilydo, o paskui suyra. Kitų metalų sulfitai kaitinami suskyla nesilydydami:

$$4Na_2SO_3 \rightarrow 3Na_2SO_4 + Na_2S;$$
$$CaSO_3 \rightarrow CaO + SO_2;$$
$$2Ag_2SO_3 \rightarrow 4Ag + 2SO_2 + O_2.$$

Rūgštys suardo sulfitus:

$$CaSO_3 + 2HCl \rightarrow SO_2 + CaCl_2 + H_2O.$$

Bario chloridas sulfitų tirpaluose išskiria baltas nuosėdas, lengvai tirpstančias druskos ir azoto rūgštyse:

$$SO_3^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_3, \quad BaSO_3 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + SO_2 + H_2O.$$

Sidabro nitratas išskiria baltas nuosėdas, tirpstančias praskiestoje azoto rūgštyje, natrio sulfite ir skylančias virimo temperatūroje į sieros dioksidą ir rudą sidabro oksidą:

$$SO_3^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2SO_3;$$
$$Ag_2SO_3 + 2HNO_3 \rightarrow 2AgNO_3 + SO_2 + H_2O;$$
$$Ag_2SO_3 + 3Na_2SO_3 \rightarrow 2Na_3[Ag(SO_3)_2]; \quad Ag_2SO_3 \rightarrow Ag_2O + SO_2.$$

Gyvsidabrio (1) nitratas išskiria juodą gyvsidabrį:

$$Na_2SO_3 + Hg_2(NO_3)_2 + H_2O \rightarrow 2Hg + Na_2SO_4 + 2HNO_3.$$

Gyvsidabrio (1) nitratu įmirkytas filtravimo popierėlis pajuosta nuo sieros dioksido, bet nereikia užmiršti, kad jisai juodija ir nuo sieros vandenilio.

Švino acetatas nusodina baltas nuosėdas, tirpstančias praskiestoje azoto rūgštyje:

$$SO_3^{2-} + (CH_3COO)_2Pb \rightarrow PbSO_3 + 2CH_3COO^-,$$
$$PbSO_3 + 2HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + SO_2 + H_2O.$$

Oksidatoriai oksiduoja sulfitus iki sulfatų:

$$SO_3^{2-} + J_2 + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2HJ;$$
$$5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 3H_2SO_4 \rightarrow 6SO_4^{2-} + 2MnSO_4 + 3H_2O.$$

Reduktoriai redukuoja sulfitus iki sulfidų ar iki sieros:

$$H_2SO_3 + 3Zn + 3H_2SO_4 \rightarrow H_2S + 3ZnSO_4 + 3H_2O;$$
$$H_2SO_3 + 2H_2S \rightarrow 3S + 3H_2O.$$

Reakcija su Betendorfo reagentu. Į mėgintuvėlį įpilama 2—3 ml Betendorfo reagento ir atsargiai ant viršaus užpilama sulfito tirpalo. Skysčio susidūrimo zonoje atsiranda geltonai rusvas žiedas, sudarytas iš alavo sulfido ir disulfido:

$$H_2SO_3 + 3SnCl_2 + 6HCl \rightarrow H_2S + 3SnCl_4 + 3H_2O;$$
$$2H_2S + SnCl_4 \rightarrow SnS_2 + 4HCl; \quad H_2S + SnCl_2 \rightarrow SnS + 2HCl.$$

Reakcija su formaldehidu. Tiriamasis tirpalas tiksliai neutralizuojamas fenolftaleino atžvilgiu ir įpilama neutralaus 1% formaldehido tirpalo. Jei yra sulfitų, fenolftaleinas paraudonuoja, nes atsiranda hidroksilo jonų:

$$Na_2SO_3 + HCHO + H_2O \rightarrow HCHOH(SO_3Na) + Na^+ + OH^-.$$

Nitroprusido reakcija. Į neutralų tiriamąjį tirpalą įpilama perteklius prisotinto cinko sulfato tirpalo ir įlašinama keletas lašų natrio nitroprusido tirpalo. Jei yra sulfitų, tirpalas nusidažo raudonai. Reakcija pavyksta jau su 0,6 mg sulfito jonų. Tiosulfatai jai nekenkia.

Fuksino ir malachito žaliojo reakcija. Fuksino ar malachito žaliojo tirpalo lašas užlašinamas ant lašinės plokštelės ir pridedama neutralaus tiriamojo tirpalo lašas. Jei yra sulfito, tirpalo spalva išblunka. Sulfidai kenkia reakcijai.

Rūgštūs tirpalai neutralizuojami natrio hidrokarbonatu, o šarminiai — prisotinami anglies dioksidu.

Geležies trichlorido ir kalio heksaciano-feriato reakcija naudojama rasti mažiems SO_2 kiekiams. Ji remiasi trivalentės geležies redukcija iki dvivalentės, kuri su heksaciano-feriatu sudaro mėlynas nuosėdas:

$$3SO_2+6FeCl_3+4K_3[Fe(CN)_6]+6H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 2Fe_3[Fe(CN)_6]_2+12KCl+3H_2SO_4+6HCl.$$

Reakcijai atlikti filtravimo popieriaus juostelė suvilgoma geležies trichlorido ir kalio heksaciano-feriato tirpalais. Tokia juostelė nuo sieros dioksido pamėlynuoja.

89. TIOSULFATAS

Laisva tiosulfatinė rūgštis yra nepatvari, bet jos druskos patvarios. Tiosulfatai gaunami, virinant sulfitų tirpalus su siera:

$$Na_2SO_3+S \rightarrow Na_2S_2O_3.$$

Šarminių metalų tiosulfatai nesihidrolizuoja, tai yra tiosulfatinės rūgšties stiprumo įrodymas. Šarminių metalų, magnio, kalcio, stroncio, geležies, cinko, mangano, kobalto, nikelio ir kadmio tiosulfatai tirpsta vandenyje neblogai, o kitų metalų druskos sunkiai tetirpsta. Netirpūs tiosulfatai ištirpsta natrio tiosulfato pertekliuje, sudarydami kompleksinius junginius. Kaitinami tiosulfatai lydosi ir suyra.

Rūgštys ardo tiosulfatus ir išskiria baltą, koloidinę sierą, kuri pasidaro geltona:

$$Na_2S_2O_3+2HCl \rightarrow S+SO_2+2NaCl+H_2O.$$

Sumaišius praskiestus tiosulfatų tirpalus su praskiestų rūgščių tirpalais, po kelių minučių pradeda išsiskirti siera. Toji reakcija parodo 0,1 mg tiosulfato jonų 1 ml tirpalo.

Bario chloridas tiosulfatų tirpaluose nusodina baltas nuosėdas, tirpstančias praskiestose rūgštyse:

$$S_2O_3^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaS_2O_3.$$

Švino acetatas virimo temperatūroje sudaro juodą švino sulfidą:

$$Na_2S_2O_3 + (CH_3COO)_2Pb \rightarrow PbS_2O_3 + 2CH_3COONa,$$
$$PbS_2O_3 + H_2O \rightarrow PbS + H_2SO_4.$$

Taip pat reaguoja bismuto, gyvsidabrio (2) ir vario nitratai.

Stibio trichlorido ir natrio arsenito parūgštinti tirpalai, virinami su tiosulfatais, išskiria spalvotus sulfidus:

$$3Na_2S_2O_3 + 2SbCl_3 + 3H_2O \rightarrow Sb_2S_3 + 6NaCl + 3H_2SO_4;$$
$$3Na_2S_2O_3 + 2Na_3AsO_3 + 6HCl \rightarrow$$
$$\rightarrow As_2S_3 + 3Na_2SO_4 + 6NaCl + 3H_2O.$$

Geležies trichloridas sudaro violetinės spalvos tirpią $Na[Fe(S_2O_3)_2]$ druską. Su laiku jos spalva pradingsta, nes trivalentė geležis redukuojasi iki dvivalentės.

Reakcija su sidabro nitratu. Į sidabro nitrato tirpalą pilant po truputį tiosulfato tirpalo, išsiskiria baltų nuosėdų, kurios greitai pagelsta, paruduoja ir pagaliau pajuosta (nuo Ag_2S):

$$S_2O_3^{2-} + 2Ag^+ \rightarrow Ag_2S_2O_3,$$
$$Ag_2S_2O_3 + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow [Ag_2(S_2O_3)_3]^{4-},$$
$$[Ag_2(S_2O_3)_3]^{4-} \rightarrow Ag_2S + S + S_2O_3^{2-} + SO_4^{2-} + SO_2.$$

Į koncentruotą tiosulfato tirpalą atsargiai dedant sidabro nitrato, nuosėdų gali nebūti, nes pasidaro tirpi kompleksinė druska. Veikiami tiosulfatu, netirpūs sidabro junginiai, pvz. halogenidai, ištirpsta:

$$2Na_2S_2O_3 + AgCl \rightarrow Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaCl.$$

Oksidatoriai oksiduoja tiosulfatą iki sulfato arba iki tetrationato:

$$S_2O_3^{2-} + 4Cl_2 + 5H_2O \rightarrow 2HSO_4^- + 8HCl,$$
$$2S_2O_3^{2-} + J_2 \rightarrow S_4O_6^{2-} + 2J^-.$$

Vandenilis gaminamuoju laiku redukuoja tiosulfatą iki sulfido:

$$S_2O_3^{2-} + 4Zn + 10HCl \rightarrow 2H_2S + 4ZnCl_2 + 2Cl^- + 3H_2O.$$

Natrio nitroprusidas tiosulfato tirpalus nudažo mėlyna spalva, kuri paryškėja šildant ar pridėjus kelis lašus kalio heksaciano-feriato ir natrio šarmų.

Amonio molibdato reakcija. Į tiriamąjį tirpalą įpilama toks pat tūris amonio molibdato tirpalo ir gerai sumaišoma. Po to atsargiai pilama koncentruota sieros rūgštis taip, kad skysčiai nesusimaišytų. Jei yra tiosulfatų, skysčių susidūrime atsiranda mėlynas molibdeno mėlynojo žiedas. Ši reakcija labai jautri, bet jai kenkia kiti reduktoriai.

90. HIPOCHLORITAS

Hipochloritinė rūgštis žinoma tik praskiestuose tirpaluose. Tai yra silpna, nuo šviesos skylanti rūgštis.

$$2HClO \rightarrow 2HCl + O_2.$$

Koncentruota sieros rūgštis suardo hipochloritus, o praskiesta iš jų išstumia laisvą rūgštį:

$$4KClO + 2H_2SO_4 \rightarrow 2Cl_2 + O_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O;$$
$$KClO + H_2SO_4 \rightarrow HClO + KHSO_4.$$

Sidabro nitratas išskiria baltas nuosėdas:

$$3ClO^- + 2Ag^+ \rightarrow 2AgCl + ClO_3^-.$$

Švino acetatas nusodina baltas nuosėdas, kurios stovėdamos pavirsta iš pradžių raudonai oranžinėmis, o vėliau — rudomis:

$$2ClO^- + (CH_3COO)_2Pb \rightarrow Pb(ClO)_2 + 2CH_3COO^-.$$

Mangano chloridas, esant šarmų, sudaro rusvas nuosėdas:

$$NaClO + MnCl_2 + 2NaOH \rightarrow MnO_2 \cdot H_2O + 3NaCl.$$

Chloridai ir chloratai nerodo tos reakcijos. Tik nuo šarmų taip pat pasidaro tokios nuosėdos, bet jos ne iš karto būna rusvos spalvos.

Gyvsidabris, plakamas hipochloritų tirpale, išskiria ant mėgintuvėlio sienelių geltonai raudoną oksidą:

$$NaClO + Hg \rightarrow HgO + NaCl.$$

Reakcija su anilinu arba su fenolio ir anilino mišiniu. Tiriamasis tirpalas pašarminamas, ir pridedama truputis anilino arba fenolio ir anilino mišinio. Jei yra hipochlorito, anilinas nudažo tirpalą violetine, o fenolio ir anilino mišinys — mėlyna spalva.

Indigo tirpalas išblunka nuo hipochloritų šarminių tirpalų. Vien šarmai taip pat blukina indigą, todėl šarminama amoniaku ar soda, kurie indigo neblukina.

Druskos rūgštis oksiduojasi nuo hipochloritų ir atpalaiduoja chlorą:

$$HClO + HCl \rightarrow Cl_2 + H_2O.$$

Jodidai silpnai šarminiame tirpale oksiduojasi iki jodo:

$$ClO^- + 2J^- + H_2O \rightarrow J_2 + Cl^- + 2OH^-.$$

91. PIRMOSIOS ANIJONŲ GRUPĖS MIŠINIO ANALIZĖ

Pirmajai grupei priskiriami anijonai, kuriuos suardo praskiesta druskos rūgštis ar 2 n sieros rūgštis, išskirdamos atitinkamų dujų:

$$CO_3^{2-} + 2HCl \rightarrow CO_2 + H_2O + 2Cl^-; \quad S^{2-} + 2HCl \rightarrow H_2S + 2Cl^-.$$

Įprastinėje šios grupės analizėje esti šie jonai: CN^-, CO_3^{2-}, NO_2^-, S^{2-}, SO_3^{2-} ir $S_2O_3^{2-}$.

Kadangi daugelio metalų jonai kenkia anijonų reakcijoms, analizuojamoji medžiaga ruoština analizei, pašalinant metalų jonus. Tatai atliekama, ją virinant su soda (žr. 148 psk.).

Medžiagos paruošimas analizei. 2 ml tiriamojo tirpalo (skaidraus ar su nuosėdomis) arba 0,1 g kietos, smulkiai sutrintos medžiagos apipilama 4 ml 2 n Na_2CO_3 ir virinama 5—8 minutes, vis papildant nugaravusį vandenį iki buvusio tūrio. Išsiskyrusios nuosėdos centrifuguojamos, o nupiltas skaidrus tirpalas vartojamas analizei. Suprantama, kad karbonatui rasti imama pradinė, nevirinta su soda medžiaga.

Virinant su soda (žr. 148 psk.), į nuosėdas patenka kai kurie fosfatai, fluoridai, sulfatai, halogenidai, oksidai ir gamtiniai silikatai. Apie šių medžiagų suardymą žr. 146 psk.

Cianido radimas. Pora lašų paruošto analizei tirpalo parūgštinama sieros rūgštimi. Jei yra cianidų, užuodžiamas migdolų (HCN) kvapas. Cianidas patikrinamas pikrino rūgšties reakcija. Tam tikslui filtravimo popieriaus gabaliukas paneriamas į prisotintą pikrino rūgšties tirpalą ir į 2 n sodos tirpalą. Paskui ant popieriaus užlašinama lašas paruošto tiriamojo tirpalo ir išdžiovinama. Jei yra cianido, atsiranda rausva dėmė. Čia galima atlikti Berlyno mėlynojo reakciją (žr. 84 psk.).

Nitrito radimas. 2 lašai paruošto tirpalo parūgštinama 6 n acto rūgštimi, įlašinama lašas KJ tirpalo, 3 lašai CCl_4 ir suplakama. Jei yra nitrito, CCl_4 nusidažo violetine jodo spalva. Esant oksidatorių, ši reakcija nepatikima. Tokiu atveju atliekama Griso reakcija. Tam tikslui paruošto tirpalo lašas parūgštinamas acto rūgštimi ir įlašinama po lašą sulfanilinės rūgšties ir alfa naftilamino. Esant nitrito, skystis nusidažo rausva ar raudona spalva.

Karbonato radimas. Truputis pradinio tirpalo ar kietos medžiagos apipilama keliais lašais 5% H_2O_2, kad sulfidas, sulfitas ir tiosulfatas susioksiduotų iki sulfato, ir atliekama anglies dioksido reakcija (žr. 85 psk.).

Sulfido, sulfito ir tiosulfato jonai kenkia vieni kitiems, nes, rūgštinant tiosulfato tirpalą, suyra $S_2O_3^{2-}$ ir išsiskiria siera. Rūgštinami sulfidų ir sulfitų tirpalai taip pat išskiria sierą, nes vyksta šios reakcijos:

$$S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S; \quad SO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow SO_2 + H_2O;$$
$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S + 2H_2O.$$

Sulfido radimas ir atskyrimas. Į lašą šarminio tirpalo įlašinamas nitroprusido lašas. Jei yra sulfido, skystis nusidažo raudonai violetine spalva. Radus sulfidą, į 5 lašus tiriamojo tirpalo pridedama truputis kieto $CdCO_3$, suplakama, geltonos nuosėdos nucentrifuguojamos, ir centrifugato laše nitroprusidu patikrinama, ar pilnai pašalintas sulfidas. Jei dar jo surandama, atskiriama pakartotinai.

Centrifugate (a) esti SO_3^{2-} ir $S_2O_3^{2-}$, o nuosėdose — CdS ir $CdCO_3$. Perplautose nuosėdose galima patikrinti sulfido buvimą. Tam tikslui į jas įlašinama vario sulfato tirpalo lašas ir pora lašų 2 n HCl. Geltonas CdS virsta netirpesniu, juodu CuS.

Tiosulfato radimas. Į 2 lašus centrifugato (a), o nesant sulfido — į pirminį tirpalą, įlašinama 4 lašai 2 n HCl ir pašildoma. Jei yra tiosulfato, išsiskiria baltos ar gelsvos sieros drumzlės.

Sulfito radimas. Neradus tiosulfato, į tą patį tirpalą lašinama praskiesto jodo tirpalo, nudažyto mėlynai (pridėjus krakmolo kleisterio). Jei yra sulfito, pradingsta mėlyna jodo tirpalo spalva.

Radus tiosulfatą, į likusį centrifugatą (a) dedamas stroncio chlorido ar nitrato perteklius, palaukiama 10 minučių, centrifuguojama, ir nuosėdos 3 kartus rūpestingai perplaunamos. Centrifugatas išpilamas, o nusėdos ištirpinamos 2 n HCl, ir tirpale jodo, fuksino ar SO_2 atsipalaidavimo reakcijomis ieškoma SO^{3-} (žr. 88 psk.).

Antroji anijonų grupė

92. BORATAS

Boro rūgštis yra bespalvė, kristalinė, mažai tirpi medžiaga. Tai labai silpna trivandenilė rūgštis:

$$H_3BO_3 \rightleftarrows H^+ + H_2BO_3^-, \quad H_2BO_3^- \rightleftarrows H^+ + HBO_3^{2-},$$
$$HBO_3^{2-} \rightleftarrows H^+ + BO_3^{3-}.$$

Boro ortorūgšties druskos nežinomos, bet žinomos meta- ir tetrarūgščių druskos. Tirpūs tėra šarminių metalų boratai. Stiprios rūgštys išstumia boro rūgštį iš boratų:

$$Na_2B_4O_7 + H_2SO_4 + 5H_2O \rightarrow 4H_3BO_3 + Na_2SO_4.$$

Kaitinama boro rūgštis dehidratuojasi ir virsta metarūgštimi, tetrarūgštimi ir pagaliau boro trioksidu:

$$H_3BO_3 \rightarrow HBO_2 + H_2O, \quad 4HBO_2 \rightarrow H_2B_4O_7 + H_2O,$$
$$H_2B_4O_7 \rightarrow 2B_2O_3 + H_2O.$$

Kaitinama boro rūgštis iš dalies sublimuojasi. Garinant jos vandeninius tirpalus, ji išlekia su vandens garais. Boro rūgštis nudažo liepsną žalia spalva.

Bario chloridas ar švino acetatas boratų tirpaluose išskiria baltas nuosėdas, tirpstančias praskiestoje azoto rūgštyje:

$$2BO_2^- + Ba^{2+} \rightarrow Ba(BO_2)_2; \quad 2BO_2^- + Pb^{2+} \rightarrow Pb(BO_2)_2.$$

Sidabro nitratas nusodina baltas nuosėdas, tirpstančias praskiestoje azoto rūgštyje ir amoniake:

$$BO_2^- + Ag^+ \rightarrow AgBO_2;$$
$$B_4O_7^{2-} + 2Ag^+ + 3H_2O \rightarrow 2AgBO_2 + 2H_3BO_3.$$

Metilo (etilo) alkoholio reakcija. Tiriamasis tirpalas pašarminamas natrio šarmais, sausai išgarinamas, ir sausos liekanos smulkiai sutrinamos. Po to pripilama 5 ml metilo (etilo) alkoholio, sumaišoma, įlašinama 5—10 lašų koncentruotos sieros rūgšties, atsargiai pašildoma ir uždegama. Jei yra boratų, liepsnos kraštai nusidažo žaliai. Liepsną nudažo metilo (etilo) boratas, o sieros rūgštis čia veikia kaip vandens atėmėjas:

$$B(OH)_3 + 3CH_3OH \rightarrow (CH_3)_3BO_3 + 3H_2O.$$

Žali liepsnos kraštai ypač ryškūs, kai reakcija atliekama mažoje porcelianinėje lėkštelėje, tamsioje darbo stalo spintelės vietoje. Varis ir baris tai reakcijai nekenkia, nes tomis sąlygomis jie liepsnos nenudažo.

Kurkumos reakcija. Į druskos rūgštimi parūgštintą tiriamąjį tirpalą paneriamas kurkumos popierius ir išdžiovinamas. Jei yra boratų, popierius nusidažo raudonai. Nuo amoniako ar amonio karbonato raudona spalva virsta žalsvai ar melsvai juoda. Šiai reakcijai kenkia Fe^{3+}, MoO_4^{2-}, NbO_2^+, TaO_2^+, Ti^{4+} ir Zr^{4+}, bet tų jonų sukelta raudona spalva nekinta nuo šarmų.

Chinalizarinas, truputį pašildytas su koncentruota sieros rūgštimi ir boratu, sudaro mėlyną, tirpų junginį, $C_{14}H_4O_2(OH)_3OB(OH)_2$.

93. FLUORIDAS

Fluoro vandenilis yra bespalvis, ore rūkstąs skystis. Jis verda 19° temperatūroje. Tai yra vidutinio stiprumo, gerai vandenyje tirpstanti rūgštis. Jos aceotropinis mišinys su vandeniu turi 37% HF ir atmosferos slėgime verda 120° temperatūroje. Šarminių metalų, sidabro, aliuminio, alavo ir gyvsidabrio (2) fluoridai yra tirpios medžiagos. Fluoridas sudaro nemaža kompleksinių anijonų: $[HF_2]^-$, $[BF_4]^-$, $[SiF_6]^{2-}$ ir kitus. Kai kurie kompleksiniai fluoridai pasižymi netirpumu.

Fluoro vandenilis suardo stiklą, sudarydamas lakų silicio fluoridą:

$$4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 2H_2O.$$

Fluoro vandeniliui veikiant šviną, pasidaro netirpus švino fluoridas, saugąs šviną nuo tolesnio HF veikimo. Todėl šitą rūgštį galima garinti ne tik platininiuose, bet ir švininiuose induose.

Bario chloridas fluoridų tirpaluose išskiria baltas nuosėdas, tirpstančias karštose druskos ar azoto rūgštyse:

$$2F^- + Ba^{2+} \rightarrow BaF_2.$$

Kalcio chloridas sudaro baltas, gleivėtas, sunkiai nufiltruojamas ir rūgštyse beveik netirpstančias nuosėdas:

$$2F^- + Ca^{2+} \rightarrow CaF_2.$$

Lantano acetatas nusodina netirpaus fluorido nuosėdas:

$$3F^- + La^{3+} \rightarrow LaF_3.$$

Iš pradžių nuosėdos būna gleivėtos, bet stovėdamos pavirsta $LaF_3 \cdot 3H_2O$ sudėties kristalais.

Koncentruota sieros rūgštis aukštesnėje temperatūroje suardo fluoridus, o atsipalaidavęs HF ardo stiklą:

$$CaF_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HF + CaSO_4.$$

Rašymo ant stiklo reakcija. Viena stiklo pusė padengiama parafinu, sulydant jo gabaliuką. Parafino sluoksnyje padaromi įrašai vinele ar adatėle taip, kad nebūtų įbrėžtas stiklas. Tokiu stiklu uždengiamas platininis ar švininis tiglis, kuriame tiriamoji medžiaga suvilgoma koncentruota sieros rūgštimi. Ant parafinuoto stiklo antrosios pusės dedama ledo gabaliukas (aušinimui), ir tiglis atsargiai pašildoma. Po 20 minučių stiklas nuimamas ir parafinas nuvalomas. Fluoridai parafine padarytus įrašus išėsdina stikle.

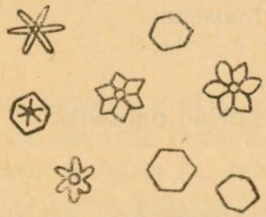
Jei tiriamojoje medžiagoje yra silikatų ar boratų, tai toji reakcija gali nepavykti, nes pasidariusieji silicio ir boro fluoridai nelabai teėda stiklą.

Silicio tetrafluorido reakcija. Tiriamoji medžiaga sumaišoma su smėliu, iškaitinama, kad neliktų vandens, suberiama į sausą, mažą mėgintuvėlį ir apipilama 1—2 ml koncentruotos sieros

rūgšties. Mėgintuvėlis užkemšamas guminiu kamščiu su prakištu, vienu galu užlydytu vamzdeliu, į kurį įleidžiama keli lašai vandens. Taip paruoštas (žr. 7 psk., 11 pav.) mėgintuvėlis laikomas pusvalandį karštame vandenyje. Jei yra fluorido, vamzdelio vandenyje atsiranda amorfinių, baltų silicio rūgšties nuosėdų:

$$2CaF_2+2H_2SO_4+SiO_2 \rightarrow SiF_4+2CaSO_4+2H_2O;$$
$$3SiF_4+4H_2O \rightarrow Si(OH)_4+2H_2[SiF_6].$$

Reakcija su alizarinu ir cirkonio druskomis. Į raudonai violetinį alizarino ir cirkonio druskos tirpalą įpilama tiriamojo tirpalo. Jei yra bent 0,001 mg fluorido 1 ml tirpalo, raudonai violetinė spalva pavirsta geltona.



41 pav. $Na_2[SiF_6]$ kristalai

Reagentui paruošti 0,1 g cirkonio nitrato ištirpinama 100 ml vandens ir pridedama 20 ml koncentruotos druskos rūgšties. Atskirame inde 0,1 g natrio alizarinsulfonato ištirpinama 100 ml vandens. Po to abu tirpalai sumaišoma.

Mikrokristaloskopinė reakcija. Į druskos rūgštimi parūgštinto tiriamojo tirpalo lašą dedama truputėlis kietos silicio rūgšties ir trupinėlis NaCl. Esant fluoridų, atsiranda 41 pav. pavaizduoti $Na_2[SiF_6]$ kristalai, kurie esti kartais rausvos spalvos.

94. FOSFATAS

Fosforo ortorūgštis pasidaro, šildant fosforą koncentruotoje azoto rūgštyje:

$$3P+5HNO_3+2H_2O \rightarrow 3H_3PO_4+5NO.$$

Kaitinama ortorūgštis virsta iš pradžių pirorūgštimi, o paskui – metarūgštimi:

$$2H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_7+H_2O, \quad H_4P_2O_7 \rightarrow 2HPO_3+H_2O.$$

Fosforo ortorūgštis yra vidutinio stiprumo trivandenilė rūgštis:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows H^+ + H_2PO_4^-, \quad H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-},$$
$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}.$$

Tai yra bespalviai, ore tyžtantieji kristalai. Vandenyje gerai tirpsta tik amonio ir šarminių metalų fosfatai. Kitų metalų fosfatai tirpsta praskiestose rūgštyse ir net acto rūgštyje. Geležies, aliuminio, chromo ir švino fosfatai acto rūgštyje netirpsta.

Fosforo rūgštis sudaro patvarias heteropolirūgštis, pvz.:

$$H_3[P(Mo_3O_{10})_4],\quad H_3[P(W_3O_{10})_4].$$

Kalcio ir bario chloridai neutraliuose fosfatų tirpaluose išskiria baltas kuokštų pavidalo hidrofosfato nuosėdas, o esant amoniako, išsiskiria normalus fosfatas, tirpstąs acto rūgštyje:

$$HPO_4^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow CaHPO_4;$$
$$2HPO_4^{2-} + 3Ba^{2+} + 2NH_4OH \rightarrow Ba_3(PO_4)_2 + 2NH_4^+ + 2H_2O;$$
$$Ba_3(PO_4)_2 + 4CH_3COOH \rightarrow Ba(H_2PO_4)_2 + 2(CH_3COO)_2Ba.$$

Geležies trichloridas, jei yra natrio acetato, nusodina geltonas nuosėdas, netirpstančias acto rūgštyje, bet tirpstančias praskiestoje druskos rūgštyje:

$$HPO_4^{2-} + Fe^{3+} + CH_3COO^- \rightarrow FePO_4 + CH_3COOH.$$

Sidabro nitratas sudaro geltonas nuosėdas, tirpstančias mineralinėse rūgštyse ir amoniake:

$$HPO_4^{2-} + 3Ag^+ \rightarrow Ag_3PO_4 + H^+,$$
$$Ag_3PO_4 + 3HNO_3 \rightarrow H_3PO_4 + 3AgNO_3,$$
$$Ag_3PO_4 + 9NH_4OH \rightarrow 3[Ag(NH_3)_2]OH + (NH_4)_3PO_4 + 6H_2O.$$

Reakcija su amonio molibdatu. Į amonio molibdato tirpalą pilama koncentruotos azoto rūgšties, kol išsiskyrusios baltos molibdeno rūgšties nuosėdos vėl ištirpsta. Po to pridedama tiriamojo tirpalo. Jei yra fosfato, išsiskiria geltonos nuosėdos:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow (NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4] + 21NH_4NO_3 + 12H_2O.$$

Esant labai mažai fosfatų, tirpalas nusidažo geltonai. Arsenatas rodo panašią reakciją, bet nuosėdos išsiskiria tik aukštesnėje temperatūroje. Jei arsenatų yra daug, reikia išskirti arseną sieros vandeniliu.

Reakcija su amonio molibdatu ir benzidinu. Tiriamasis tirpalas veikiamas amonio molibdatu taip, kaip aukščiau aprašyta. Išsiskyrusios nuosėdos nufiltruojamos ir palaukiama, kol nuvarvės.

Paskui jos perplaunamos trupučiu vandens, suvilgomos benzidino tirpalu acto rūgštyje ir palaikomos amoniako garuose. Jei yra fosfatų, atsiranda mėlyna spalva nuo benzidino oksidacijos ir nuo molibdeno trioksido redukcijos produktų.

Arseno rūgštis duoda tokią pat reakciją. Todėl, jai esant, reakcija atliekama šitokiu būdu. Į 2 ml tiriamojo tirpalo įlašinama 3 lašai azoto rūgštimi parūgštinto molibdato tirpalo, 3 lašai benzidino tirpalo acto rūgštyje ir pilama 1% amoniako tirpalo, kol pasidariusios nuosėdos nebetirps. Jei yra bent 0,0006 mg fosfato, tirpalas nusidažo mėlynai.

Arseno rūgštis reakcijai nekenkia, bet geležis, manganas ir chromo rūgštis gali duoti mėlyną spalvą. Kai yra suminėtų metalų, tiriamasis tirpalas pavirinamas su sodos pertekliumi, išsiskyrusios nuosėdos nufiltruojamos, ir su filtratu atliekama reakcija.

Magnio druskos reaguoja kaip su arsenatu (žr. 71 psk.) ir sudaro labai būdingos formos kristalų (žr. 25 psk.).

95. SILIKATAS

Silicio rūgštis yra labai silpna, dvivandenilė rūgštis:

$$H_2SiO_3 \rightleftarrows H^+ + HSiO_3^-, \quad HSiO_3^- \rightleftarrows H^+ + SiO_3^{2-}.$$

Tirpūs tėra šarminių metalų silikatai. Jų tirpalai dėl hidrolizės turi šarminę reakciją. Visos rūgštys suardo tirpius silikatus ir atpalaiduoja silicio rūgštį. Ką tik išsiskyrusi silicio rūgštis ištirpsta šildoma praskiestame sodos tirpale:

$$H_2SiO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SiO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Silicio rūgšties nuosėdos turi daug hidratinio vandens. Pakartotinai garinama su druskos rūgštimi, ji dehidratuojasi, ir, pakaitinta iki 120°, virsta netirpiu silicio dioksidu.

Stiprios rūgštys tirpių silikatų tirpaluose nusodina baltas, drebutiškas nuosėdas:

$$SiO_3^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2SiO_3.$$

Amonio chloridas ar nitratas išskiria silicio rūgštį:

$$SiO_3^{2-} + 2NH_4^+ + 2H_2O \rightarrow H_2SiO_3 + 2NH_4OH.$$

Bario, kalcio, sidabro ir kitų metalų druskos sudaro tų metalų silikatų, hidroksidų ir silicio rūgšties nuosėdų.

Amonio molibdato ir stanito reakcija. Į tiriamąjį tirpalą įpilamas didelis perteklius 10% amonio molibdato neutralaus tirpalo. Jei mišinys rodo šarminę reakciją, jis silpnai parūgštinamas ir pripilama ką tik paruošto kalio ar natrio stanito tirpalo. Jei yra silicio rūgšties bent 0,001 mg 1 ml tirpalo, tirpalas nusidažo tamsiai mėlyna spalva.

Stanitui paruošti į kelis lašus alavo dichlorido tirpalo įpilama daug šarmų tirpalo.

Reakcijai kenkia fosforo, arseno rūgštys ir daug cianidų.

Silicio rūgščiai rasti rūgštims atspariuose silikatuose trupinėlis sausos medžiagos smulkiai sutrinama ir platininiame tiglyje lydoma 10 minučių su 5 kartus didesniu bevandenės sodos kiekiu. Ataušęs lydalas apipilamas vandeniu, pašildomas, išpilamas į mėgintuvėlį ir parūgštinamas HCl. Jei yra silicio rūgšties, susidaro baltos, želatinos išvaizdos nuosėdos.

96. SULFATAS

Sieros rūgštis yra bespalvis, tirštas 10° temperatūroje stingstąs ir 338° temperatūroje verdąs skystis. Kambario temperatūroje ji nelaki, bet 160° temperatūroje pradeda atpalaiduoti baltus garus. Tai yra stipri rūgštis, išstumianti lakesnes rūgštis iš jų druskų:

$$H_2SO_4 \rightleftarrows H^+ + HSO_4^-,\quad HSO_4^- \rightleftarrows H^+ + SO_4^{2-};$$
$$H_2SO_4 + NaCl \rightarrow HCl + NaHSO_4.$$

Bario, stroncio ir švino sulfatai yra netirpūs, o kalcio, sidabro ir bevandenio chromo sulfatai — mažai tirpūs. Šarminių ir šarminių žemės metalų sulfatai atsparūs kaitrai, o kitų metalų sulfatai kaitinami susiskaido, atpalaiduodami sieros dioksidą ir trioksidą. Kaitinami hidrosulfatai virsta iš pradžių pirosulfatais, o paskui — sulfatais:

$$2KHSO_4 \rightarrow K_2S_2O_7 + H_2O,$$
$$K_2S_2O_7 \rightarrow K_2SO_4 + SO_3.$$

Koncentruotoje sieros rūgštyje, be Au, Pt, Ir ir Rh, tirpsta visi metalai, atpalaiduodami sieros dioksidą, o praskiestoje sieros

rūgštyje tetirpsta veiklesnieji metalai, atpalaiduodami vandenilį:

$$Cu + 2H_2SO_4 \rightarrow CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O;$$
$$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2.$$

Koncentruota sieros rūgštis atima vandenį iš daugelio medžiagų:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2SO_4 \rightarrow 12C + H_2SO_4 \cdot 11H_2O;$$
$$H_2C_2O_4 + H_2SO_4 \rightarrow CO + CO_2 + H_2SO_4 \cdot H_2O.$$

Koncentruota ir ypač karšta sieros rūgštis oksiduoja sieros vandenilį iki sieros, o anglį ir sierą — iki dioksidų:

$$H_2SO_4 + H_2S \rightarrow SO_2 + S + 2H_2O;$$
$$2H_2SO_4 + C \rightarrow CO_2 + 2SO_2 + 2H_2O;$$
$$2H_2SO_4 + S \rightarrow 3SO_2 + 2H_2O.$$

Bario chloridas praskiestuose sieros rūgšties ir sulfatų tirpaluose išskiria baltas, kristalines, rūgštyse netirpstančias nuosėdas:

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightarrow BaSO_4.$$

Bario sulfatas neblogai tirpsta koncentruotoje sieros rūgštyje ir taip pat amonio acetato tirpale:

$$BaSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Ba(HSO_4)_2.$$

Švino acetatas nusodina baltas nuosėdas, netirpstančias azoto rūgštyje, bet tirpstančias šarmuose, koncentruotuose acetatų, tartratų ir sieros rūgšties tirpaluose:

$$SO_4^{2-} + Pb^{2+} \rightarrow PbSO_4,$$
$$PbSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Pb(HSO_4)_2.$$

Benzidino reakcija. Į tiriamąjį tirpalą pilama benzidino, ištirpinto praskiestoje druskos rūgštyje. Jei yra sulfatų, išsiskiria baltos, kristalinės benzidino sulfato nuosėdos. Reakcijai kenkia CrO_4^{2+}, Fe^{3+} ir WO_4^{2+}.

Rodizonato reakcija. Į bario druskos tirpalą dedama natrio rodizonato. Išsiskyrusios raudonos nuosėdos apipilamos tiriamuoju tirpalu. Esant sulfatų, raudonos nuosėdos tampa baltos, nes susidaro bespalvis bario sulfatas.

Mikrokristaloskopinė reakcija. Ant objektinio stiklelio užlašinama tiriamojo tirpalo lašas, nedidokas lašelis kalcio acetato ar nitrato tirpalo ir pašildoma. Jei yra sulfatų, išsiskiria gipso kristalai (žr. 25 ir 26 pav., 30 psk.). Reakcijos jautrumas — 0,035 gamos.

97. BROMATAS

Bromo rūgštis esti tik vandeniniuose tirpaluose. Tai bespalvė, vienvandenilė, stipri rūgštis:

$$HBrO_3 \rightleftarrows H^+ + BrO_3^-.$$

Pati rūgštis ir jos druskos yra stiprūs oksidatoriai. Vandenyje gerai tirpsta tik šarminių metalų bromatai.

Sidabro nitratas koncentruotuose bromatų tirpaluose išskiria gelsvas nuosėdas, tirpstančias praskiestose rūgštyse, amoniake ir cianidų tirpaluose:

$$BrO_3^- + Ag^+ \longrightarrow AgBrO_3;$$
$$AgBrO_3 + 2NH_4OH \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]BrO_3 + 2H_2O;$$
$$AgBrO_3 + 2KCN \longrightarrow K[Ag(CN)_2] + KBrO_3.$$

Bromidai ir jodidai rūgščioje terpėje oksiduojasi nuo bromatų iki laisvo bromo ir jodo:

$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O;$$
$$BrO_3^- + 6J^- + 6H^+ \longrightarrow 3J_2 + Br^- + 3H_2O.$$

Mangano sulfatas, parūgštintas sieros rūgštimi, nusidažo raudonai nuo pasidariusio $MnBr_4$. Virinant tokį tirpalą, išsiskiria tamsios mangano dioksido nuosėdos.

Sulfidai, sulfitai ir tiosulfatai rūgščioje terpėje oksiduojasi iki sulfatų:

$$8BrO_3^- + 5S^{2-} + 8H^+ \longrightarrow 5SO_4^{2-} + 4Br_2 + 4H_2O;$$
$$2BrO_3^- + 5SO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow 5SO_4^{2-} + Br_2 + H_2O;$$
$$8BrO_3^- + 5S_2O_3^{2-} + H_2O \longrightarrow 10SO_4^{2-} + 4Br_2 + 2H^+.$$

Atsipalaidavęs bromas nudažo tirpalus gelsvai. Reduktoriaus perteklius išblukina tirpalą, nes paverčia bromą bromidu.

98. CITRATAS

Citrinos rūgštis yra balta, tirpi, kristalinė medžiaga. Tai trivandenilė, silpna rūgštis:

$$H_3C_6H_5O_7 \rightleftarrows 3H^+ + C_6H_5O_7^{3-}.$$

Sarminių metalų citratai yra tirpūs. Jie sudaro tirpias kompleksines druskas su kitų metalų netirpiais citratais.

Koncentruota sieros rūgštis aukštesnėje temperatūroje suskaido ir iš dalies suanglina citrinos rūgštį ir citratus — pasidaro acetonas, anglies oksidai ir vanduo.

Sidabro nitratas neutraliuose citratų tirpaluose išskiria baltą sidabro citratą, tirpstantį azoto rūgštyje ir amoniake:

$$C_6H_5O_7^{3-} + 3Ag^+ \longrightarrow Ag_3C_6H_5O_7.$$

Kalcio ar bario chloridų perteklius, pridėjus natrio šarmų, sudaro kuokštines nuosėdas, tirpstančias amonio chloride; šildomos nuosėdos pasidaro kristalinės ir jame nebetirpsta.

Kalkių tirpalo perteklius aukštesnėje temperatūroje išskiria baltą kalcio citratą, ištirpstantį, tirpalui ataušus.

Švino acetatas sudaro baltą, amorfinį švino citratą.

Starės (Stahre) reakcija. Tiriamasis tirpalas praskiedžiamas labai praskiesta sieros arba azoto rūgštimi (tik ne HCl), įlašinama 2—5 lašai 0,1 n permanganato ir truputį pašildoma (nevirinti!). Kai tik tirpalas susidrumsčia nuo išsiskyrusio mangano dioksido, pridedama 1—2 lašai amonio oksalato tirpalo ir 1 ml 10% sieros rūgšties. Paskui palaukiama, kol tirpalas taps skaidrus, ir įlašinama keli lašai bromo vandens. Jei yra citrato, išsiskiria pentabromacetono kristalai. Ši reakcija parodo 0,3 mg citrinos rūgšties 1 ml tirpalo.

Pentabromacetono pasidarymo reakcija iš citrinos rūgšties ir iš citratų vyksta skirtingai. Citratai reaguoja šitaip:

$$C_6H_5O_7K_3 + 6Br_2 \longrightarrow Br_2HC \cdot CO \cdot CBr_3 + 3KBr + 4HBr + 3CO_2$$

99. FOSFITAS

Fosfitinė rūgštis yra balta, kristalinė, ore drėkstanti medžiaga. Tai yra vidutinio stiprumo dvivandenilė rūgštis:

$$H_2PHO_3 \rightleftarrows H^+ + HPHO_3^- , \qquad HPHO_3^- \rightleftarrows H^+ + PHO_3^{2-}.$$

Tirpūs tėra šarminių metalų fosfitai.

Koncentruota sieros rūgštis aukštesnėje temperatūroje oksiduoja fosfitinę rūgštį:

$$H_2PHO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow H_3PO_4 + SO_2 + H_2O.$$

Sidabro nitratas fosfitų tirpaluose nusodina baltą sidabro fosfitą, kuris koncentruotame tirpale kambario temperatūroje, o praskiestame tirpale šildomas išskiria juodą sidabrą:

$$PHO_3^{2-} + 2Ag^+ \longrightarrow Ag_2PHO_3, \quad Ag_2PHO_3 + H_2O \longrightarrow H_3PO_4 + 2Ag.$$

Bario chloridas nusodina bario fosfitą, tirpstantį rūgštyse.

Gyvsidabrio dichloridas kambario temperatūroje iš lėto, o šildomas tuojau redukuojasi iki balto kalomelio nuosėdų:

$$H_2PHO_3 + 2HgCl_2 + H_2O \longrightarrow Hg_2Cl_2 + H_3PO_4 + 2HCl.$$

Cinkas sieros rūgštyje redukuoja fosfitinę rūgštį iki fosfino:

$$H_2PHO_3 + 3Zn + 3H_2SO_4 \longrightarrow PH_3 + 3ZnSO_4 + 3H_2O.$$

Sulfitinė rūgštis nuo fosfitinės rūgšties redukuojasi iki sieros vandenilio.

Koncentruoti kalio šarmai virimo temperatūroje oksiduoja fosfitus iki fosfatų:

$$PHO_3^{2-} + OH^- \longrightarrow PO_4^{3-} + H_2.$$

Jodas, fosfitų veikiamas (kai yra natrio karbonato), redukuojasi iki jodido. Rūgščiame tirpale toji reakcija tevyksta iš lėto.

100. HEKSAFLUORO-SILIKATAS

Laisvas hidro heksafluoro-silikatas nežinomas, nes koncentruojami jo tirpalai suyra:

$$H_2[SiF_6] \longrightarrow 2HF + SiF_4.$$

Tai yra stiproka rūgštis:

$$H_2[SiF_6] \rightleftarrows 2H^+ + [SiF_6]^{2-}.$$

Kalio ir bario druskos blogai tirpsta vandenyje, o kitų metalų druskos yra tirpios medžiagos. Kaitinamos jos susiskaido.

Koncentruota sieros rūgštis aukštesnėje temperatūroje suardo heksafluoro-silikatus:

$$K_2[SiF_6] + H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + SiF_4 + 2HF.$$

Amoniakas, šarmai ir soda suardo heksafluoro-silikatus ir išskiria silicio rūgšties nuosėdas:

$$K_2[SiF_6] + 4KOH \longrightarrow 6KF + SiO_2 \cdot 2H_2O.$$

Dideliame šarmų pertekliuje silicio rūgšties nuosėdos gali ištirpti.

Bario ir kalio chloridai išskiria kristalinių nuosėdų:

$$[SiF_6]^{2-} + 2K^+ \longrightarrow K_2[SiF_6].$$

Kalio išskiriamos nuosėdos yra labai smulkios, ir todėl sunkiai pastebimos. Jos blogai tirpsta kalio chlorido, bet neblogai amonio chlorido tirpale.

101. HIPOFOSFATAS

Fosforo hiporūgštis pasidaro iš lėto oksiduojant fosforą. Tai yra bespalvė, kristalinė, ore drėkstanti, vidutinio stiprumo keturvandenilė rūgštis, prijungianti dvi molekules kristalizacinio vandens:

$$H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O \rightleftarrows 4H^+ + P_2O_6^{4-} + 2H_2O.$$

Ji yra žymiai silpnesnis reduktorius, negu fosfitinė rūgštis. Šarminių metalų hipofosfatai tirpsta vandenyje.

Bario chloridas hipofosfatų tirpaluose išskiria baltas nuosėdas, netirpstančias acto rūgštyje, bet tirpstančias mineralinėse rūgštyse:

$$P_2O_6^{4-} + 2Ba^{2+} \longrightarrow Ba_2P_2O_6.$$

Sidabro nitratas nusodina baltas nuosėdas, netirpstančias acto rūgštyje ir sunkiai tirpstančias praskiestoje azoto rūgštyje:

$$P_2O_6^{4-} + 4Ag^+ \longrightarrow Ag_4P_2O_6.$$

Kambario temperatūroje iš lėto, o šildomos nuosėdos greitai pasidaro rusvos.

Titano sulfatas ar torio nitratas išskiria baltas nuosėdas, sunkiai tirpstančias net koncentruotose rūgštyse.

Kalio permanganatas ar bromas nuo hipofosfatų aukštesnėje temperatūroje netenka spalvos.

102. JODATAS

Jodo rūgštis yra bespalviai, ore drėkstantieji kristalai. Tai stipri, vienvandenilė rūgštis:

$$HJO_3 \rightleftarrows H^+ + JO_3^-$$

Šarminių metalų jodatai gerai tirpsta vandenyje, o kitų metalų — blogiau. Kaitinami jodatai suyra:

$$2Pb(JO_3)_2 \longrightarrow 2J_2 + 5O_2 + 2PbO;$$
$$2KJO_3 \longrightarrow 2KJ + 3O_2.$$

Bario chloridas išskiria baltas nuosėdas, nelabai blogai tirpstančias karštame vandenyje ir praskiestose rūgštyse:

$$2JO_3^- + Ba^{2+} \longrightarrow Ba(JO_3)_2.$$

Sidabro nitratas nusodina baltas, į varškę panašias nuosėdas, tirpstančias amoniake:

$$JO_3^- + Ag^+ \longrightarrow AgJO_3,$$
$$AgJO_3 + 2NH_4OH \longrightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + JO_3^- + 2H_2O.$$

Sidabro jodato nuosėdos, virinamos druskos rūgštyje, susiskaido

$$AgJO_3 + 6HCl \longrightarrow AgCl + Cl_2 + JCl_3 + 3H_2O.$$

Kalio jodidas rūgščiame tirpale atpalaiduoja jodą:

$$KJO_3 + 5KJ + 6CH_3COOH \longrightarrow 3J_2 + 6CH_3COOK + 3H_2O$$

Atlikus KJ reakciją ir paskui radus jodą 130 psk. aprašytomis reakcijomis, tuo pačiu įrodomas jodato buvimas.

Reakcija su rodanatu. Tiriamasis tirpalas parūgštinamas sieros rūgštimi, paskui pridedama krakmolo kleisterio ir 1—2 lašus 1% kalio rodanato tirpalo. Jei yra jodatų, tirpalas nusidažo mėlyna jodo krakmolo spalva:

$$6HJO_3 + 5HCNS + 2H_2O \longrightarrow 3J_2 + 5HCN + 5H_2SO_4.$$

Toji reakcija yra jautri ir būdinga jodatui. Krakmolo kleisteris paruošiamas, kaip 111 psk. aprašyta.

103. METAFOSFATAS

Fosforo metarūgštis yra bespalvė, higroskopinė, stiklišką medžiaga. Vandeniniuose tirpaluose virinama rūgštis virsta ortorūgštimi:

$$HPO_3 + H_2O \longrightarrow H_3PO_4.$$

Šarminių metalų ir magnio metafosfatai yra tirpūs. Netirpūs vandenyje metafosfatai ištirpsta azoto rūgštyje ir metafosfatų tirpaluose. Sulydyti šarminių metalų metafosfatai tirpina daugelio metalų oksidus, sudarydami būdingų spalvų ortofosfatus. Lydomi su soda, metafosfatai pavirsta ortofosfatais.

Sidabro nitratas metafosfatų tirpaluose išskiria baltas nuosėdas, tirpstančias amoniake ir mineralinėse rūgštyse:

$$PO_3^- + Ag^+ \longrightarrow AgPO_3.$$

Bario chloridas nusodina baltas, kuokštines nuosėdas, tirpstančias natrio metafosfato pertekliuje.

Baltymų tirpalai koaguliuojasi nuo fosforo metarūgšties arba metafosfatų tirpalų, parūgštintų azoto rūgštimi.

Amonio molibdatas neišskiria nuosėdų šaltuose tirpaluose, bet virinant tirpalą, metarūgštis virsta ortorūgštimi, kuri sudaro geltonas nuosėdas.

104. OKSALATAS

Oksalo rūgštis, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, yra balta, kristalinė, tirpi medžiaga. 140° temperatūroje ji atskelia abi vandens molekules ir ima sublimuotis. Tatai yra vidutinio stiprumo dvivandenilė rūgštis:

$$H_2C_2O_4 \rightleftarrows H^+ + HC_2O_4^- \quad , \quad HC_2O_4^- \rightleftarrows H^+ + C_2O_4^{2-}$$

Amonio, šarminių metalų ir kai kurie kompleksiniai oksalatai gerai tirpsta vandenyje. Kaitinami oksalatai ir pati oksalo rūgštis susiskaido:

$$BaC_2O_4 \longrightarrow BaCO_3 + CO;$$
$$PbC_2O_4 \longrightarrow PbO + CO + CO_2;$$
$$H_2C_2O_4 \longrightarrow CO_2 + CO + H_2O.$$

Koncentruota sieros rūgštis aukštesnėje temperatūroje suskaido oksalatus:

$$(NH_4)_2C_2O_4 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4 + CO + CO_2 + H_2O.$$

Sidabro nitratas išskiria baltas nuosėdas, tirpstančias azoto rūgštyje ir amoniake:

$$C_2O_4^{2-} + 2Ag^+ \longrightarrow Ag_2C_2O_4.$$

Bario ir kalcio chloridai nusodina baltas, kristalines nuosėdas, tirpstančias mineralinėse rūgštyse, bet netirpstančias acto rūgštyje:

$$C_2O_4^{2-} + Ca^{2+} \longrightarrow CaC_2O_4.$$

Kalio permanganatas, lašinamas į šiltą, sieros rūgštimi parūgštintą oksalato tirpalą, netenka spalvos:

$$5H_2C_2O_4+3H_2SO_4+2KMnO_4 \longrightarrow 2MnSO_4+K_2SO_4+10CO_2+8H_2O.$$

Kiti reduktoriai taip pat blukina permanganato spalvą.

Reakcija su rezorcinu. 0,2 g rezorcino apipilama 5 ml tiriamojo tirpalo, parūgštinto sieros rūgštimi. Į mišinį mėgintuvėlio sienele atsargiai pilama koncentruota sieros rūgštis taip, kad skysčiai nesusimaišytų. Jei yra oksalatų, skysčių susidūrime atsiranda mėlynas žiedas. Karbonatai, sulfidai, bromidai, jodidai ir oksidatoriai reakcijai kenkia.

Anilino mėlynojo susidarymo reakcija. Lydant oksalo rūgštį su difenilaminu, susidaro mėlynos spalvos dažas — anilino mėlynasis. Reakcija labai būdinga oksalo rūgščiai, jautrumas — 5 gamos.

Reakcijai atlikti trupinėlis sausos tiriamosios medžiagos sulydoma mažame mėgintuvėlyje (ant ugnies ar plytelės) su nedideliu difenilamino kiekiu. Jei yra oksalatų, ištirpintas vandenyje lydalas nusidažo mėlynai.

Analizuojamą tirpalą reikia išgarinti ir reakciją atlikti su sausomis liekanomis.

105. PERJODATAS

Jodo perrūgštis yra bespalvė, kristalinė, tirpi medžiaga. Tai vidutinio stiprumo rūgštis:

$$HJO_4 \rightleftarrows H^+ + JO_4^-.$$

Ji gali būti ir H_5JO_6 sudėties. Aukštesnėje kaip lydymosi temperatūroje (133°) kaitinama, rūgštis atskelia vandenį ir virsta jodo pentoksidu. Kaitinami perjodatai atskelia deguonį ir virsta jodatais. Net ir šarminių metalų perjodatai beveik netirpsta vandenyje.

Bario chloridas nusodina baltas nuosėdas, tirpstančias azoto rūgštyje.

Sidabro nitratas perjodatų tirpaluose išskiria rudas nuosėdas, kurios bestovėdamos pajuosta:

$$JO_6^{5-}+5Ag^+ \longrightarrow Ag_5JO_6.$$

Gyvsidabrio (2) nitratas sudaro raudonai rudas nuosėdas, netirpstančias azoto rūgštyje ir amoniake.

Švino acetatas išskiria baltas nuosėdas, netirpstančias azoto rūgštyje.

Mangano sulfatas, šildomas rūgščiame praskiestame perjodato tirpale, oksiduojasi iki raudonai violetinio permanganato, o neutraliame ir šarminiame tirpaluose — iki mangano dioksido.

Reakcija su vario sulfatu ir kalio persulfatu. Šildomi pašarminti vario sulfato tirpalai su perjodatais (jei yra kalio ar natrio persulfato) nusidažo rudai raudona spalva, priklausančia trivalenčio vario kompleksiniam anijonui. Reakcijai kenkia telūro rūgštis.

Reakcijai atlikti į pašarminto tiriamojo tirpalo lašą įlašinama po lašą vario sulfato tirpalo (1 : 50 000) ir 2 n šarmų, įmetama kruopelė kieto kalio ar natrio persulfato ir pašildoma iki virimo. Jei yra perjodatų, atsiranda geltona spalva. Reakcija pavyksta, jei perjodatų koncentracija nėra mažesnė kaip 1 : 25 000.

106. PIROFOSFATAS

Fosforo pirorūgštis yra stikliška, minkšta, tirpi medžiaga. Tai vidutinio stiprumo rūgštis:

$$H_4P_2O_7 \rightleftarrows 4H^+ + P_2O_7^{4-}.$$

Sarminių metalų pirofosfatai yra tirpūs. Lydomi su soda, pirofosfatai virsta ortofosfatais:

$$Na_4P_2O_7 + Na_2CO_3 \longrightarrow 2Na_3PO_4 + CO_2.$$

Virinama vandenyje, pirorūgštis virsta ortorūgštimi:

$$H_4P_2O_7 + H_2O \longrightarrow 2H_3PO_4.$$

Sidabro nitratas pirofosfatų tirpaluose išskiria baltas, į varškę panašias nuosėdas, tirpstančias azoto rūgštyje ir amoniake.

$$P_2O_7^{4-} + 4Ag^+ \longrightarrow Ag_4P_2O_7.$$

Bario chloridas nusodina baltas, amorfines nuosėdas, netirpstančias acto rūgštyje.

Kadmio chloridas acto rūgštimi parūgštintuose pirofosfatų tirpaluose sudaro baltas nuosėdas. Meta- ir ortorūgštis šios reakcijos nerodo.

Magnio chloridas išskiria baltas nuosėdas, tirpstančias ir magnio druskos, ir pirofosfato pertekliuje. Tokį tirpalą pavirinus, susidaro nuosėdos, kurios nebetirpsta ataušusiame tirpale.

Amonio molibdatas nusodina geltonų nuosėdų tik virinamuose pirofosfatų tirpaluose, nes pasidaro ortofosfatų.

107. TARTRATAS

Vyno rūgštis yra balta, kristalinė, tirpi medžiaga. Tai yra silpna dvivandenilė rūgštis:

$$H_2C_4H_4O_6 \rightleftarrows H^+ + HC_4H_4O_6^-, \quad HC_4H_4O_6^- \rightleftarrows H^+ + C_4H_4O_6^{2-}.$$

Ji lengvai sudaro kompleksinius junginius, sujungdama metalų jonus, kurie tada neberodo įprastinių reakcijų. Kalio ir natrio normalūs tartratai ir natrio hidrotartratas gerai tirpsta vandenyje. Kitų metalų tartratai yra beveik netirpūs. Esant vyno rūgšties pertekliui, dažnai susidaro tirpūs kompleksiniai tartratai. Kaitinama ši rūgštis ir tartratai suyra.

Koncentruota sieros rūgštis aukštesnėje temperatūroje suanglina vyno rūgštį, atpalaiduodama anglies oksidus.

Kalcio ar bario chloridas normalių tartratų tirpaluose išskiria baltas nuosėdas, tirpstančias acto rūgštyje ir amonio druskų tirpaluose. Reakcija geriau pavyksta, dedant didelį reagento perteklių:

$$C_4H_4O_6^{2-} + Ca^{2+} \longrightarrow CaC_4H_4O_6$$

Kalio druskos šaltuose, acto rūgštimi parūgštintuose tartratų tirpaluose sudaro baltų nuosėdų, tirpstančių šarmuose ir sodos tirpaluose. Reakcija geriau pavyksta, pridėjus natrio acetato atsipalaiduojančiai rūgščiai sujungti:

$$H_2C_4H_4O_6 + KCl \longrightarrow KHC_4H_4O_6 + HCl$$

Sidabro nitratas ar švino acetatas normalių tartratų tirpaluose nusodina baltas nuosėdas, tirpstančias azoto rūgštyje ir tartratų pertekliuje:

$$C_4H_4O_6^{2-} + 2Ag^{+} \longrightarrow Ag_2C_4H_4O_6$$

Veidrodžio reakcija. Tartrato tirpalo lašas ant laikrodžio stiklo sumaišomas su koncentruoto amoniako ir 0,1—0,01 n sidabro nitrato lašu; išgarinus ir pašildžius, pasidaro sidabro veidrodėlis.

108. ANTROSIOS ANIJONŲ GRUPĖS MIŠINIO ANALIZĖ

Antrajai grupei priskiriami anijonai rūgščių, kurių bario ir kalcio druskos netirpsta vandenyje, bet ištirpsta praskiestoje druskos rūgštyje. Sulfatas ir fluoridas čia sudaro išimtį, nes praskiestame HCl nei $BaSO_4$, nei CaF_2 neištirpsta.

Įprastinėje analizėje II anijonų grupei priskiriama boratas, fluoridas, fosfatas, silikatas, sulfatas, arsenatas, arsenitas ir chromatas. Arsenatas ir arsenitas surandami taip, kaip katijonų analizėje, 71 psk., o chromatas — vandenilio peroksidu, kaip 35 psk. aprašyta.

Medžiaga paruošiama analizei taip, kaip 91 psk. aprašyta.

Borato radimas. 0,5 ml paruošto tirpalo supilama į tiglį, sausai išgarinama, įlašinama 2 lašai koncentruoto H_2SO_4, keli lašai metilo alkoholio, sumaišoma, pašildoma ir uždegama. Jei yra borato, liepsna nusidažo žaliai.

Fluoridas randamas mikrokristaloskopine reakcija (žr. 93 psk.). Nesant fosfatų, galima atlikti alizarino ir cirkonio druskų reakciją (žr. ten pat).

Silikato radimas. Į 3 lašus paruošto tirpalo lašinama tiek 6 n HNO_3 lašų, kad tirpalas liktų dar silpnai šarminis. Tuomet pridedama toks pat tūris 6 n amonio nitrato ir pašildoma ke-

lias minutes vandens vonioje. Išsiskiria želatiniškos H_2SiO_3 nuosėdos. Kai tirpale esti Al, Sb ar Sn druskų, gali susidaryti nuosėdų ir nesant silikato. Todėl su išsiskyrusiomis nuosėdomis atliktinos silicio tetrafluorido ar amonio molibdato ir stanito reakcijos (žr. 95 psk.).

Sulfato radimas. 2 lašai paruošto tirpalo parūgštinama 6 n HCl, ir įlašinama lašas bario chlorido tirpalo. Išsiskyrusios nuosėdos nucentrifuguojama, centrifugatas atskiriama. Į nuosėdas pridedama 2 lašai 6 n HCl. Jei yra sulfato, baltos nuosėdos neištirpsta.

Chromatas randamas vandenilio peroksido ar kuria nors kita (žr. 35 psk.) reakcija.

Arsenito atskyrimas nuo arsenato ir fosfato. Į kūginį mėgintuvėlį įlašinama 15 lašų paruošto tirpalo, ir silikatas atskiriamas taip, kaip aukščiau aprašyta. Silicio rūgšties centrifugatas parūgštinamas 6 n HNO_3, pavirinamas, kad išlėktų CO_2, įpilama 6 n amoniako iki šarminės reakcijos ir lašinama magnio mišinio, kol tik skiriasi nuosėdos. Paskui nuosėdos centrifuguojamos ir perplaunamos vandeniu, turinčiu truputį NH_3.

Nuosėdose (a) esti arsenatas ir fosfatas, o **centrifugate** (b) arsenitas.

Centrifugatas (b) parūgštinamas 2 n HCl, pašildomas, ir į jį įleidžiama sieros vandenilio. Jei yra AsO_3^{3-}, išsiskiria geltonos As_2S_3 nuosėdos, tirpstančios amoniake ir vėl išsiskiriančios, parūgštinus amoniakinį tirpalą.

Nuosėdos (a) ištirpinamos keliuose lašuose 2 n acto rūgšties, ir gautame tirpale (c) ieškoma arsenato ir fosfato.

Arsenatui rasti į kelis lašus tirpalo (c) lašinama tiek pat lašų koncentruoto HCl, lašas KJ tirpalo ir keli lašai benzolo. Jei yra arsenato, suplaktas tirpalas nudažo benzolą atsipalaidavusio jodo violetine spalva.

Fosfatas randamas tirpale (c) amonio molibdato reakcijomis (žr. 94 psk.) arba tokia lašų reakcija.

Ant bepelenio filtro užlašinamas lašas tirpalo (c), truputėlis vyno rūgšties, lašas amonio molibdato tirpalo azoto rūgštyje ir lašas benzidino. Tirpalo rūgštumui sumažinti popieriėlis palaikomas amoniako garuose. Jei yra fosfato, atsiranda mėlyna spalva.

109. BROMIDAS

Bromo vandenilio rūgštis yra bespalvių, aštraus kvapo HBr dujų vandeninis tirpalas. Tai vienvandenilė, stipri rūgštis:

$$HBr \rightleftarrows H^+ + Br^-.$$

Aceotropinis HBr tirpalas turi 48% HBr ir atmosferos slėgime verda 126° temperatūroje. Sidabro, gyvsidabrio (I) ir vario (I) bromidai — netirpios medžiagos. Aplamai, bromidai yra panašūs į chloridus.

Koncentruota sieros rūgštis atpalaiduoja iš bromidų bromo vandenilio ir bromo mišinį, o praskiesta H_2SO_4 atpalaiduoja tik HBr:

$$NaBr + H_2SO_4 \rightarrow HBr + NaHSO_4,$$
$$2HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + SO_2 + 2H_2O.$$

Sidabro nitratas bromidų tirpaluose išskiria gelsvas nuosėdas, tirpstančias amoniake:

$$Br^- + Ag^+ \rightarrow AgBr,$$
$$AgBr + 2NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Br^- + 2H_2O.$$

Oksidatoriai, kaip azoto rūgštis, permanganatas, persulfatas ir kiti, oksiduoja bromidus rūgščioje terpėje iki bromo. Bromidai lengviau oksiduojasi, negu chloridai.

Reakcija su chloru. Tiriamasis tirpalas neutralizuojamas arba parūgštinamas iki silpnai rūgščios reakcijos, įpilama pora mililitrų chloroformo ar anglies sulfido ir, pakartotinai įlašinant chloro vandens, gerai suplakama. Jei yra bromidų, anglies sulfido ar chloroformo sluoksnis nusidažo rusvai geltona spalva:

$$2Br^- + Cl_2 \rightarrow Br_2 + 2Cl^-.$$

Chloro perteklius padaro geltoną spalvą nešvarią (BrCl junginio). Tai reakcijai kenkia reduktoriai.

Netirpiuose bromiduose surandamas bromidas tokiu pat būdu, kaip netirpiuose chloriduose randamas chloridas, suardant cinku (žr. 110 psk.).

Fluoresceino reakcija. Į mėgintuvėlį su keliais tiriamojo tirpalo lašais pridedama tiek pat lašų 25% chromo rūgšties, ir

atsargiai pašildoma. Esant bromidų, atsipalaiduoja bromo garai, kurie nudažo rausvai popierėlį, įmirkytą prisotintu fluoresceino tirpalu 50% alkoholyje. Šiai reakcijai kenkia jodidai, nitratai ir nitritai.

Fuksino reakcija. Bromidas oksiduojamas iki laisvo bromo, šildant su chromo rūgštimi, kaip fluoresceino reakcijoje. Paskui į mėgintuvėlį įkišama stiklinė lazdelė su lašu fuksino, išblukinto hidrosulfitu. Jei yra bromidų, išblukinto fuksino lašas pamėlynuoja.

110. CHLORIDAS

Druskos rūgštis yra bespalvių, aštraus kvapo chloro vandenilio dujų vandeninis tirpalas. Tai stipri vienvandenilė rūgštis:

$$HCl \rightleftarrows H^+ + Cl^-.$$

Atmosferos slėgime aceotropinis HCl tirpalas turi 20,24% HCl ir verda 110° temperatūroje.

Gyvsidabrio (I), sidabro, švino ir vario (I) chloridai yra netirpūs, bismuto ir stibio trichloridai neparūgštintuose tirpaluose hidrolizuojasi ir virsta netirpiomis oksidruskomis. Kitų metalų chloridai yra tirpūs.

Šarminių, šarminių žemės metalų ir sidabro chloridai kaitinami neskyla, o kitų metalų chloridai, kaitinami, oro deguonies ar kristalizacinio vandens veikiami, susiskaido:

$$2MgCl_2 + O_2 \rightarrow 2MgO + 2Cl_2,$$
$$MgCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow MgO + 2HCl + 5H_2O.$$

Koncentruota sieros rūgštis išstumia chloro vandenilį iš chloridų:

$$KCl + H_2SO_4 \rightarrow HCl + KHSO_4.$$

Sidabro nitratas praskiestuose chloridų tirpaluose išskiria į varškę panašias, baltas nuosėdas, tirpstančias amoniako, natrio tiosulfato ir kalio cianido tirpaluose bei koncentruotoje druskos rūgštyje (žr. 56 psk.):

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl.$$

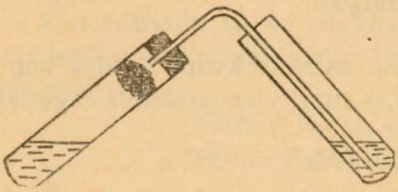
Gyvsidabrio (I) nitratas ir **švino acetatas** nusodina baltas nuosėdas:

$$2Cl^- + Hg_2(NO_3)_2 \rightarrow Hg_2Cl_2 + 2NO_3^-;$$
$$2Cl^- + (CH_3COO)_2Pb \rightarrow PbCl_2 + 2CH_3COO^-.$$

Kalio permanganatas ir mangano dioksidas rūgščioje terpėje oksiduoja chloridus iki laisvo chloro:

$$10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ \rightarrow 5Cl_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O;$$
$$2Cl^- + MnO_2 + 4H^+ \rightarrow Cl_2 + Mn^{2+} + 2H_2O.$$

Toji reakcija vyksta tik šildant. Praskiesti chloridų tirpalai oksiduojasi, jei yra koncentruotos sieros rūgšties.



42 pav. Aparatėlis chromilo chlorido reakcijai

Chromilo chlorido reakcija. Į sausą mėgintuvėlį įberiama žiupsnelis sausos tiriamosios medžiagos ir pusė to kiekio kalio chromato. Medžiagos sumaišomos, suvilgomos koncentruota sieros rūgštimi ir atsargiai šildomos. Paskui 42 pav. pavaizduotu aparatėliu perdistiliuojamas pasidaręs chromilo chloridas į natrio šarmų tirpalą:

$$4KCl + K_2Cr_2O_7 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2CrO_2Cl_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O,$$
$$CrO_2Cl_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2CrO_4 + 2HCl.$$

Natrio šarmų tirpale surastas chromatas yra chlorido buvimo įrodymas tiriamojoje medžiagoje. Kai joje yra jodidų ar bromidų, drauge su chromilo chloridu persidistiliuoja bromas ir jodas, bet juos nublukina šarmai:

$$Br_2 + 2OH^- \rightarrow BrO^- + Br^- + H_2O.$$

Netirpių chloridų suardymas. Mėgintuvėlyje esąs netirpus chloridas apipilamas praskiesta sieros rūgštimi, ir įmetamas gabaliukas cinko ar aliuminio:

$$2AgCl + Zn \rightarrow 2Cl^- + Zn^{2+} + 2Ag.$$

Po keleto minučių kietos medžiagos nufiltruojamos, ir filtrate įprastinėmis reakcijomis surandamas chloridas.

Kalio heksaciano-feroato reakcija. Tiriamasis tirpalas parūgštinamas azoto rūgštimi, pridedama sidabro nitrato, nufiltruo-

jama, ir nuosėdos vandeniu gerai perplaunamos, kad neliktų sidabro nitrato. Filtre nuosėdos pakartotinai apipilamos kalio heksaciano-feroato tirpalu, kurio perteklius išplaunamas vandeniu, ir liekanos apipilamos koncentruota azoto rūgštimi. Jei yra chloridų, filtre atsiranda oranžinės spalvos dėmių:

$$Cl^- + Ag^+ \rightarrow AgCl,$$
$$3AgCl + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow Ag_3K[Fe(CN)_6] + 3KCl,$$
$$3Ag_3K[Fe(CN)_6] + 4HNO_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow 3Ag_3[Fe(CN)_6] + 3KNO_3 + NO + 2H_2O.$$

Bromidas ir jodidas nekenkia reakcijai, bet cianidas ir rodanatas rodo tokią pat reakciją.

III. JODIDAS

Jodo vandenilio rūgštis — tai bespalvių, aštraus kvapo HJ dujų vandeninis tirpalas. Aceotropinis HJ tirpalas atmosferos slėgime turi 57% HJ ir verda 127° temperatūroje. Sidabro ir vario jodidai bei gyvsidabrio ir švino dijodidai yra netirpios medžiagos. Švino dijodidas pusėtinai tirpsta karštame vandenyje. Kaitinami jodidai susiskaido ir atpalaiduoja jodą; tik sidabro ir gyvsidabrio jodidai yra atsparūs kaitrai.

Koncentruotos sieros ar azoto rūgštys jodidų tirpaluose išskiria jodą, išlekiantį kaip violetiniai garai ir sudarantį ant mėgintuvėlio sienelių tamsų apnašą:

$$2J^- + 2H_2SO_4 \rightarrow J_2 + SO_2 + SO_4^{2-} + 2H_2O;$$
$$6J^- + 8HNO_3 \rightarrow 3J_2 + 2NO + 6NO_3^- + 4H_2O.$$

Sidabro nitratas nusodina geltonas nuosėdas, sunkiai tirpstančias amoniake, bet lengvai tirpstančias cianidų ar tiosulfato tirpaluose:

$$J^- + Ag^+ \rightarrow AgJ.$$

Švino acetatas sudaro geltonas nuosėdas:

$$2J^- + (CH_3COO)_2Pb \rightarrow PbJ_2 + 2CH_3COO^-.$$

Reakcija su chloro ar bromo vandeniu. Į porą mililitrų tiriamojo tirpalo įlašinama keli lašai chloroformo ar anglies sulfido, pakartotinai lašinama chloro ar bromo vandens ir vis suplaka-

ma. Jei yra jodidų, chloroformas ar anglies sulfidas nusidažo violetine spalva:

$$2J^- + Cl_2 \rightarrow J_2 + 2Cl^-.$$

Chloro perteklius oksiduoja jodą iki bespalvės jodo rūgšties:

$$J_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \rightarrow 2HJO_3 + 10HCl.$$

Vario sulfato reakcija. Į tiriamąjį tirpalą įpilama vario sulfato ir natrio sulfito tirpalų. Esant jodido, išsiskiria baltų vario (I) jodido nuosėdų, nes pasidaręs CuJ_2 tuojau suskyla:

$$2J^- + Cu^{2+} \rightarrow CuJ_2, \quad 2CuJ_2 \rightarrow 2CuJ + J_2,$$
$$J_2 + SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2J^- + SO_4^{2-} + 2H^+.$$

Geležies trichloridas oksiduoja jodidą iki jodo:

$$2J^- + 2Fe^{3+} \rightarrow J_2 + 2Fe^{2+}.$$

Krakmolo reakcija. Ant stiklo užlašinama tiriamojo tirpalo ir praskiestos sieros rūgšties ir pridedama kruopelė kieto amonio persulfato. Į paruoštąjį mišinį įmetamas truputis krakmolo grūdelių ar įlašinamas mažas lašelis krakmolo kleisterio ir kiek pašildoma. Jei yra jodidų, atsiranda mėlyna jodo krakmolo spalva. Esant daug jodidų, spalva atrodo juoda.

Krakmolo kleisteriui paruošti 0,5 g krakmolo išplakama keliuose mililitruose šalto vandens, supilama į 100 ml verdančio vandens ir pavirinama 1—2 minutes. Paruoštasis tirpalas būna tinkamas naudoti tik 1—2 savaites.

Natrio ar kalio nitrito reakcija. Tiriamasis tirpalas parūgštinamas sieros rūgštimi, ir į jį pridedama nitrito tirpalo:

$$2J^- + 2NO_2^- + 4H^+ \rightarrow J_2 + 2NO + 2H_2O.$$

Išsiskyręs jodas pažįstamas iš jo tamsiai pilkų nuosėdų, rudos tirpalo spalvos, iš krakmolo tirpalo nudažymo mėlyna ar benzolo bei chloroformo — violetine spalva. Bromidai šios reakcijos nerodo.

Magnio sulfato reakcija. Į tiriamąjį tirpalą įpilama truputėlis praskiestų šarmų tirpalo, nedaug magnio sulfato ir įlašinama keli lašai chloro vandens. Jei yra jodidų, išsiskiria raudonai rudos magnio hidroksido ir jodo adsorbcijos junginio nuosėdos:

$$2J^- + Cl_2 \rightarrow J_2 + 2Cl^-, \quad Mg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Mg(OH)_2.$$

112. RODANATAS

Rodano rūgštis — tai bespalvis, aštraus kvapo, nepatvarus skystis. Praskiestuose tirpaluose ji yra patvari, stipri, vienvandenilė rūgštis:

$$HSCN \rightleftarrows H^+ + SCN^-.$$

Dauguma rodanatų — tirpios medžiagos. Tik sidabro, švino, gyvsidabrio, vario (I) ir talio (I) rodanatai nėra tirpūs.

Koncentruota sieros rūgštis suardo visus rodanatus, atpalaiduodama degių dujų ir sieros.

Azoto rūgštis, ypač šildant, nudažo rodanatų tirpalus raudona spalva, kuri netrukus pradingsta.

Sidabro nitratas rodanatų tirpaluose išskiria baltas, į varškę panašias nuosėdas, netirpstančias rūgštyse, bet tirpstančias amoniake, cianidų tirpaluose ir rodanato pertekliuje:

$$SCN^- + Ag^+ \rightarrow AgSCN;$$
$$AgSCN + 2NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]SCN + 2H_2O;$$
$$AgSCN + 2CN^- \rightarrow [Ag(CN)_2]^- + SCN^-;$$
$$AgSCN + 2SCN^- \rightarrow [Ag(SCN)_3]^{2-}.$$

Vario sulfatas, atsargiai pilamas į rodanato tirpalą, nudažo jį žaliai, o paskui išsiskiria juodos nuosėdos:

$$2SCN^- + Cu^{2+} \rightarrow Cu(SCN)_2.$$

Jei tirpale yra sieros dioksido, nusėda baltos nuosėdos:

$$2SCN^- + 2Cu^{2+} + SO_2 + 2H_2O \rightarrow Cu_2(SCN)_2 + SO_4^{2-} + 4H^+.$$

Geležies trichloridas nudažo rodanatų tirpalus raudonai (žr. 36 psk.). Ši reakcija yra labai jautri, bet jai kenkia acetatai, arsenatai, boratai, fluoridai, fosfatai, jodidai, nitritai ir daugelis kitų medžiagų.

Gyvsidabrio (2) nitratas išskiria baltas nuosėdas, tirpstančias rodanato pertekliuje:

$$2SCN^- + Hg^{2+} \rightarrow Hg(SCN)_2,$$
$$Hg(SCN)_2 + 2SCN^- \rightarrow [Hg(SCN)_4]^{2-}.$$

113. HEKSACIANO-FERIATAS

Hidroheksaciano-feriatas yra balta, kristalinė medžiaga. Ore ji atpalaiduoja truputį HCN ir įgauna mėlyną spalvą nuo pasidarančio Berlyno mėlynojo. Tai yra trivandenilė, vidutinio stiprumo rūgštis:

$$H_3[Fe(CN)_6] \rightleftarrows 3H^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}.$$

Šarminių, šarminių žemės metalų ir trivalentės geležies heksaciano-feriatai yra tirpios medžiagos. Kaitinamos druskos susiskaido, atpalaiduodamos azotą, dicianą ir sudarydamos geležies karbidą ir metalų cianidus.

Praskiesta sieros rūgštis, šildoma su heksaciano-feriatais, atpalaiduoja ciano vandenilį.

Koncentruota sieros rūgštis aukštesnėje temperatūroje suardo visus heksaciano-feriatus:

$$K_3[Fe(CN)_6] + 11H_2SO_4 + 6H_2O \longrightarrow 6CO + FeH(SO_4)_2 + 6(NH_4)HSO_4 + 3KHSO_4$$

Sidabro nitratas heksaciano-feriatų tirpaluose nusodina oranžines nuosėdas:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} + 3Ag^+ \longrightarrow Ag_3[Fe(CN)_6]$$

Dvivalentės geležies druskos išskiria mėlynas nuosėdas:

$$2K_3[Fe(CN)_6] + 3Fe^{2+} \longrightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 6K^+$$

Vario druskos sudaro žalias nuosėdas:

$$2[Fe(CN)_6]^{3-} + 3Cu^{2+} \longrightarrow Cu_3[Fe(CN)_6]_2$$

Reakcija su jodidais. Į tiriamąjį tirpalą įpilama 1 ml kalio jodido tirpalo ir lašinama koncentruotos druskos rūgšties. Jei yra heksaciano-feriato, atsiranda jodo, kuris surandamas su krakmolo kleisteriu ar chloroformu (žr. 130 psk.):

$$2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2J^- \longrightarrow J_2 + 2[Fe(CN)_6]^{4-}$$

Reduktoriai — organinės medžiagos, sulfidai, sulfitai ir t. t. — redukuoja heksaciano-feriatus iki feroatų.

Mangano sulfato reakcija. Ant lašinės plokštelės užlašinama po lašą mangano sulfato tirpalo ir 2 n NaOH tirpalo; kai tik išsiskiria mangano hidroksido nuosėdos, tuojau pridedamas tiriamojo tirpalo lašas. Jei yra heksaciano-feriatų, nuosėdos nusidažo tamsiai rudai:

$$Mn(OH)_2 + 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2OH^- \longrightarrow MnO(OH)_2 + 2[Fe(CN)_6]^{4-} + H_2O$$

Kadangi ir oro deguonis oksiduoja manganą, tai su laiku, ir nesant heksaciano-feriatų, nuosėdos gali paruduoti.

Jodidų reakcija. KJ tirpalas parūgštinamas sieros rūgštimi, įlašinama keli lašai benzolo ar chloroformo, 2 lašai tiriamojo tirpalo ir suplakama. Jei yra heksaciano-feriatų, benzolo sluoksnis nusidažo violetine jodo spalva:

$$2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2J^- \longrightarrow J_2 + 2[Fe(CN)_6]^{4-}$$

Šią reakciją rodo ir daug kitų oksidatorių, pvz.: permanganatai, chromatai, nitritai, arsenatai ir t. t.

Benzidinas ir difenilaminas oksiduojasi iki mėlynos spalvos junginių, kaip ir nuo kitų oksidatorių.

114. HEKSACIANO-FEROATAS

Hidroheksaciano-feroatas yra balta, kristalinė, ore pamėlynuojanti medžiaga. Tai gana stipri keturvandenilė rūgštis:

$$H_4[Fe(CN)_6] \rightleftarrows 4H^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}.$$

Šarminių ir šarminių žemės metalų heksaciano-feroatai yra tirpios medžiagos. Bevandeniai jie yra bespalviai, o turintieji kristalizacinio vandens — geltoni. Kaitinamos druskos suyra, atskelia geležį ir azotą, sudarydamos cianidus, geležies karbidą, dicianą.

Praskiesta sieros rūgštis aukštesnėje temperatūroje skaido heksaciano-feroatus:

$$2K_4[Fe(CN)_6] + 6H_2SO_4 \longrightarrow K_2Fe[Fe(CN)_6] + 6HCN + 6KHSO_4.$$

Koncentruota sieros rūgštis aukštesnėje temperatūroje suardo visus heksaciano-feroatus:

$$K_4[Fe(CN)_6] + 11H_2SO_4 + 6H_2O \longrightarrow 6CO + FeSO_4 + 4KHSO_4 + 6(NH_4)HSO_4.$$

Šarmai virimo temperatūroje suardo visus netirpius heksaciano-feroatus:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12KOH \longrightarrow 3K_4[Fe(CN)_6] + 4Fe(OH)_3;$$
$$Cu_2[Fe(CN)_6] + 4KOH \longrightarrow K_4[Fe(CN)_6] + 2CuO + 2H_2O.$$

Sidabro nitratas ar **švino acetatas** heksaciano-feroatų tirpaluose išskiria baltas nuosėdas, beveik netirpstančias azoto rūgštyje:

$$K_4[Fe(CN)_6] + 3Ag^+ \longrightarrow Ag_3K[Fe(CN)_6] + 3K^+,$$
$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 2Pb^{2+} \longrightarrow Pb_2[Fe(CN)_6].$$

Trivalentės geležies druskos neutraliuose ir rūgščiuose tirpaluose sudaro mėlynas nuosėdas:

$$3[Fe(CN)_6]^{4-} + 4Fe^{3+} \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3.$$

Dvivalentės geležies druskos nusodina žydras nuosėdas, mėlynuojančias ore. Nuosėdos turėtų būti baltos, bet jos esti iš pradžių žydros, o vėliau — mėlynos tik dėl to, kad oro deguonis oksiduoja geležį iki trivalentės:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 2Fe^{2+} \longrightarrow Fe_2[Fe(CN)_6],$$
$$6Fe_2[Fe(CN)_6] + 3O_2 + 6H_2O \longrightarrow 2Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 4Fe(OH)_3.$$

Vario druskos sudaro rudas, o **cinko** — baltas nuosėdas:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} + 2Cu^{2+} \longrightarrow Cu_2[Fe(CN)_6];$$
$$2K_4[Fe(CN)_6] + 3Zn^{2+} \longrightarrow K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2 + 6K^+.$$

Oksidatoriai — permanganatai, chromatai, bromas, chloras ir kiti — rūgščioje terpėje oksiduoja heksaciano-feroatus iki feriatų. Taip reaguodamas permanganatas netenka spalvos:

$$5[Fe(CN)_6]^{4-} + MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5[Fe(CN)_6]^{3-} + 4H_2O.$$

115. HEKSACIANO-KOBALTIATAS

Hidroheksaciano-kobaltiatas yra tyžtanti ore, labai patvari rūgštis. Koncentruotos azoto bei druskos rūgštys jos nesuardo net virimo temperatūroje, bet ji suyra garinama su koncentruota sieros rūgštimi. Antra vertus, ji iš lėto skyla nuo šviesos šiltuose vandeniniuose tirpaluose. Tai yra gelsvos spalvos, trivandenilė, stipri rūgštis:

$$H_3[Co(CN)_6] \rightleftarrows 3H^+ + [Co(CN)_6]^{3-}.$$

Šarminių, šarminių žemės ir trivalenčių metalų heksaciano-kobaltiatai yra tirpūs. Visi heksaciano-kobaltiatai kaitinami susiskaido ir palieka kobalto cianido ir karbido.

Koncentruota sieros rūgštis, garinama su heksaciano-kobaltiatais, juos suardo:

$$2H_3[Co(CN)_6] + 8H_2SO_4 + 13H_2O \longrightarrow 2CoSO_4 + 6(NH_4)_2SO_4 + 11CO + CO_2.$$

Ag, Zn, Cd, Co, Ni ir Cu druskos heksaciano-kobaltiatų tirpaluose išskiria nuosėdas, netirpstančias azoto rūgštyje, bet tirpstančias amoniake. Sidabras, cinkas ir kadmis išskiria baltas, kobaltas — raudonas, nikelis — mėlynas, o varis — melsvas nuosėdas.

116. AZIDAS

Azoimidas (azoto vandenilio rūgštis) yra nemalonaus kvapo skystis. Tai silpna, vienvandenilė rūgštis:

$$HN_3 \rightleftarrows H^+ + N_3^-.$$

Pati rūgštis ir jos druskos nuo kaitros ir nuo smūgio galingai sprogsta. Tirpumo atžvilgiu azidai panašūs į chloridus.

Sidabro nitratas azidų tirpaluose išskiria baltas nuosėdas:

$$N_3^- + Ag^+ \longrightarrow AgN_3.$$

Gyvsidabrio nitratas, švino acetatas, talio sulfatas, vario druskos nusodina tų metalų azidų nuosėdas:

$Hg_2(N_3)_2$ — baltas, TlN_3 — geltonas,
$Pb(N_3)_2$ — baltas, $Cu(N_3)_2$ — rudas.

117. TREČIOSIOS ANIJONŲ GRUPĖS MIŠINIO ANALIZĖ

Trečiajai grupei priskiriami anijonai rūgščių, kurių sidabro druskos netirpsta praskiestoje azoto rūgštyje, o bario ir kalcio druskos tirpsta vandenyje. Įprastinėje tos grupės analizėje dažniausiai aptinkamas bromidas, chloridas, jodidas ir rodanatas.

Tiriamoji medžiaga paruošiama analizei taip, kaip pirmosios grupės analizėje aprašyta (žr. 91 psk.).

Jodido radimas. Paruošto analizei tirpalo lašas parūgštinamas 6 n azoto rūgštimi, užlašinamas ant lašinės plokštelės ir pridedamas krakmolo kleisterio tirpalo bei kalio nitrito tirpalo lašas. Jei yra jodido, atsipalaiduoja jodas ir nudažo krakmolą mėlynai.

Reakcija su chloro vandeniu atliekama tokiu būdu. Iš kelių lašų tiriamojo tirpalo pašalinamas sulfidas (jei jo yra). Gautasis tirpalas parūgštinama 6 n sieros rūgštimi, įlašinama keli lašai chloroformo ar anglies chlorido ir lašinama chloro vandens, po kiekvieno lašo stipriai suplakant. Jei yra jodido, atsipalaidavęs jodas nudažo tirpiklį violetine spalva.

Kai yra sulfido ar tiosufato, chloras pirma oksiduoja juos iki sulfato ir tik po to atpalaiduoja jodą. Sulfitui ir tiosulfatui oksiduoti galima pridėti kelis lašus 6% vandenilio peroksido ir po kelių minučių atlikti chloro vandens reakciją.

Bromido radimas. Jei jodidas surastas chloro vandens reakcija, chloro vanduo toliau lašinamas, vis suplakant, kol pradings violetinė jodo spalva. Jodas virsta bespalviu HJO_3, o esant bromido, tirpiklis nusidažo rusvai gelsva spalva. Nesant jodido, nuo chloro vandens taip pat nudažo tirpiklį geltonai bromidas.

Bromido reakcijai su chloro vandeniu reikia imti labai mažai tiriamojo tirpalo, kad greičiau susioksiduotų jodas.

Bromidą galima rasti ir fuksino reakcija (žr. 109 psk.).

Chlorido radimas. Nesant bromido, 3 lašai paruošto tirpalo parūgštinama praskiesta azoto rūgštimi ir lašinama $AgNO_3$ tirpalas, kol tik darosi nuosėdų. Nuosėdos centrifuguojamos ir perplaunamos praskiesta azoto rūgštimi. Paskui jos apipilamos keliais lašais koncentruoto amoniako, smarkiai suplakamos ir tuojau vėl centrifuguojamos. Du lašai centrifugato parūgštinama praskiesta azoto rūgštimi. Jei yra chlorido, išsiskiria baltos AgCl nuosėdos.

Esant bromido, 3 lašai paruošto tirpalo parūgštinama 6 n azoto rūgštimi, sušildoma ir lašinama $AgNO_3$ tirpalas, kol tik skiriasi nuosėdos. Paskui centrifuguojama ir nuosėdos 3 kartus perplaunamos karštu vandeniu. Įlašinus 4 lašus 12% amonio karbonato tirpalo, smarkiai sumaišoma ir vėl centrifuguojama. Ištirpsta AgCl ir susidaro $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Į atskirtą centrifugatą

įlašinamas lašas KBr tirpalo. Jei yra chlorido, nusėda geltsvų AgBr nuosėdų.

Cl^-, Br^-, J^- ir SCN^- mišinio analizė. 6 lašai tiriamojo tirpalo parūgštinama pusiau praskiestu HNO_3, ir ieškomieji jonai pilnai nusodinami $AgNO_3$ tirpalu. Nuosėdos centrifuguojamos ir vieną kartą perplaunamos vandeniu. Centrifugatas išpilamas lauk. Perplautos nuosėdos išplakamos penkiuose vandens lašuose. Vienas lašas suplakto mišinio plakama su 15 lašų KBr tirpalo: AgSCN virsta AgBr, o SCN^- pereina į tirpalą. Nuosėdos nucentrifuguojamos ir į centrifugatą pilama $FeCl_3$ tirpalo. Jei yra SCN^-, skystis nusidažo raudonai.

Likusios suplaktos sidąbro druskų nuosėdos 1 minutę smarkiai plakamos su 12% $(NH_4)_2CO_3$ tirpalu, paskui centrifuguojamos ir perplaunamos. Nuosėdose (a) ieškoma bromido ir jodido. Į centrifugatą įlašinama keli lašai KBr tirpalo ir sumaišoma. Jei yra chlorido, susidaro AgBr nuosėdų.

Nuosėdose (a) esti AgBr, AgJ ir gali būti AgSCN. Jodidą ir bromidą galima rasti, suardžius jas su H_2SO_4. Ardant gali išsiskirti H_2S ir labai nuodingas HCN, todėl ardytina tik traukos spintoje.

Tiriamos nuosėdos apipilamos 10 lašų H_2SO_4, įberiama trupučio cinko miltelių ir šildoma vandens vonioje, kol nustoja atsipalaiduoti dujos. Po to centrifuguojama, nuosėdos išmetamos, o centrifugate surandamas bromidas ir jodidas chloro vandens reakcija (žr. 109, 111 psk.).

Heksaciano-feroato ir feriato radimas. Atskiri tiriamojo tirpalo lašai parūgštinami HCl. Į vieną jų lašinamas $FeCl_3$, o į kitą — $FeSO_4$ tirpalo lašas. Trivalentė geležis sudaro mėlynas nuosėdas su feroatu, dvivalentė — su feriatu. Reikia patikrinti, kad $FeSO_4$ tirpale nebūtų trivalentės geležies priemaišų.

Ketvirtoji anijonų grupė

118. ACETATAS

Bevandenė acto rūgštis yra bespalvė, kristalinė, 17° temperatūroje besilydanti, aštraus kvapo medžiaga. Su vandeniu ji myšta bet kuriais kiekių santykiais. Tatai yra silpna rūgštis, todėl ištirpusios jos druskos stipriai hidrolizuojasi:

$$CH_3COONa + H_2O \rightleftarrows CH_3COOH + Na^+ + OH^-$$

Acetatai, išskyrus sidabro druską, gerai tirpsta vandenyje. Kaitinami sausi acetatai susiskaido:

$$2CH_3COONa \rightarrow (CH_3)_2CO + Na_2CO_3.$$

Koncentruota sieros rūgštis kambario temperatūroje, o praskiesta — šildant išskiria iš acetatų būdingo kvapo acto rūgštį:

$$CH_3COONa + H_2SO_4 \rightarrow CH_3COOH + NaHSO_4.$$

Geležies trichloridas nudažo neutralius acetatų tirpalus raudonai:

$$9CH_3COO^- + 3FeCl_3 + 2H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow [Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6]CH_3COO +$$
$$+ 9Cl^- + 2CH_3COOH.$$

Raudoną tirpalą praskiedus ir pavirinus, susidaro rusvų nuosėdų:

$$[Fe_3(OH)_2(CH_3COO)_6]CH_3COO + 3H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow Fe_3(OH)_2O_3CH_3COO + 6CH_3COOH.$$

Sidabro nitratas nelabai praskiestuose tirpaluose išskiria baltas, kristalines nuosėdas:

$$CH_3COO^- + AgNO_3 \rightarrow CH_3COOAg + NO_3^-.$$

Kakodilo reakcija. Atsargiai kaitinant sausus acetatus mažame mėgintuvėlyje su trupučiu arseno trioksido ir trupučiu bevandenės sodos, pasidaro biauraus kvapo kakodilo oksidas:

$$4CH_3COONa + As_2O_3 \rightarrow$$
$$\rightarrow (CH_3)_2As \cdot O \cdot As(CH_3)_2 + 2Na_2CO_3 + 2CO_2.$$

Uostyti reikia atsargiai, nes kakodilo oksidas — stiprūs nuodai. Sviesto, valerijono ir kai kurios kitos organinės rūgštys taip pat rodo kakodilo reakciją.

Jei analizuojamas tirpalas, jis pašarminamas soda, sausai išgarinamas, ir sausoje medžiagoje atliekama kakodilo reakcija.

Etilo acetato reakcija. Keli lašai acetato tirpalo, o dar geriau truputėlis kieto acetato apipilama keliais lašais koncentruotos sieros rūgšties ir etilo alkoholio. Mišinys pašildomas

kelias minutes vandens vonioje ir išpilamas į stiklinę su šaltu vandeniu. Iš stiklinės sklinda malonus etilo acetato kvapas:

$$2CH_3COONa + H_2SO_4 + 2C_2H_5OH \rightarrow$$
$$\rightarrow 2CH_3COOC_2H_5 + Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Vietoj etilo alkoholio čia galima imti amilo alkoholį.

Lašų reakcija. Ant lašinės plokštelės užlašinama po lašą tiriamojo tirpalo, 5% lantano nitrato ir 0,01 n jodo tirpalo. Po minutės pridedamas lašas 1 n amoniako ir palaukiama kelias minutes. Esant acetatų, aplink amoniako lašą atsiranda mėlynas ar melsvai rudas žiedas.

Sulfatas ir fosfatas kenkia reakcijai, nes jie nusodina lantaną. Sulfatą ir fosfatą galima atskirti bario druskomis.

119. NITRATAS

Azoto rūgštis yra bespalvis skystis. Ore ji smarkiai rūksta ir iš dalies skyla:

$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + O_2 + 2H_2O.$$

Atsipalaidavęs azoto dioksidas ištirpsta azoto rūgštyje ir nudažo ją nuo gelsvos iki oranžinės spalvos. Aceotropiniai azoto rūgšties tirpalai atmosferos slėgime turi 68% azoto rūgšties ir verda 120,5° temperatūroje. Azoto rūgštis yra stipri, vienvandenilė rūgštis:

$$HNO_3 \rightleftarrows H^+ + NO_3^-.$$

Koncentruota azoto rūgštis — stiprus oksidatorius. Normalūs nitratai yra tirpūs, o kai kurie oksinitratai, pvz. $BiONO_3$, netirpūs. Kaitinami nitratai susiskaido. Skaidymosi produktai priklauso nuo katijono prigimties:

$$NH_4NO_3 \rightarrow N_2O + 2H_2O; \quad 2NaNO_3 \rightarrow 2NaNO_2 + O_2;$$
$$2Pb(NO_3)_2 \rightarrow 2PbO + 4NO_2 + O_2;$$
$$2AgNO_3 \rightarrow 2Ag + 2NO_2 + O_2.$$

Koncentruota sieros rūgštis aukštesnėje temperatūroje suardo nitratus ir azoto rūgštį:

$$KNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow HNO_3 + KHSO_4,$$
$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + O_2 + 2H_2O.$$

Aliuminis, cinkas, Devardo lydinys šarminėje terpėje redukuoja nitratus (kaip ir nitritus) iki amoniako:

$$3NO_3^- + 8Al + 5OH^- + 2H_2O \rightarrow 3NH_3 + 8AlO_2^-.$$

Ši reakcija atliekama mėgintuvėlyje, kurį šildant išlekia amoniakas ir mėlynai nudažo raudoną lakmuso popierėlį, laikomą prie mėgintuvėlio angos.

Reakcija su cinku ir acto rūgštimi. Jei tiriamasis tirpalas rūgštus, pridedamas natrio acetato perteklius, o jei šarminis ar neutralus, parūgštinamas acto rūgštimi. Po to pripilama 0,5—1 ml sulfanilinės rūgšties ir alfa naftilamino tirpalų ir įmetamas cinko gabalėlis. Jei yra nitrato, skystis nusidažo raudonai. Reakcija pavyksta, jei yra bent 0,001 mg nitrato 1 ml tirpalo.

Ši reakcija yra Griso reakcijos panaudojimas nitratams rasti. Čia cinkas redukuoja nitratą iki nitrito, kuris ir rodo Griso reakciją. Suprantama, kad nitritai reakcijai kenkia, nes Griso reakcija yra specifinė kaip tik nitritams.

Antipirino reakcija. Į tiriamąjį tirpalą įpilama pusė tūrio 5% antipirino tirpalo ir pusantro tūrio koncentruotos sieros rūgšties, ir atsargiai maišoma. Esant nitratų, atsiranda nitroantipirino raudona spalva:

$$C_6H_5 \cdot C_4H_7ON_2 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5 \cdot C_4H_7ON_2 \cdot NO_2 + H_2O.$$

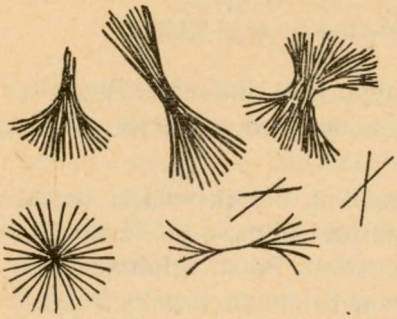
Brucino reakcija. Į porcelianinę lėkštelę įpilami keli mililitrai koncentruotos sieros rūgšties, įmetamas kristaliukas brucino ir įlašinami keli tiriamojo tirpalo lašai. Jei yra nitratų, tirpalas nusidažo geltonai raudona spalva.

Geležies sulfato reakcija. Ant lašinės plokštelės užlašinamas tiriamojo tirpalo lašas, į jį dedamas mažas kristaliukas $FeSO_4$ ir įlašinamas lašas koncentruotos sieros rūgšties. Jei yra nitratų, aplink kristaliuką susidaro rudas $Fe(NO)SO_4$ žiedas:

$$3Fe^{2+} + NO_3^- + 2H_2SO_4 \rightarrow NO + 3Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 2H_2O,$$
$$NO + FeSO_4 \rightarrow Fe(NO)SO_4.$$

Šiai reakcijai kenkia bromidas, jodidas, chromatas, permanganatas, heksaciano-feriatas, sulfitas ir tiosulfatas.

Difenilamino reakcija. Ant laikrodžio stiklo užlašinama 5 lašai difenilamino tirpalo koncentruotoje sieros rūgštyje, pripilama truputėlis tiriamojo tirpalo ir sumaišoma. Esant nitratų, skystis nusidažo mėlynai.



43 pav. $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$ kristalai

Šią reakciją rodo visi stipresni oksidatoriai, kaip nitritas, chromatas, permanganatas, heksaciano-feriatas, Fe^{3+} ir kiti.

Mikrokristaloskopinė reakcija. Į lašą tiriamojo tirpalo įlašinama lašas 10% nitrono tirpalo 5% acto rūgštyje. Jei yra nitratų, išsiskiria 43 pav. pavaizduoti $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HNO_3$ kristalai. Jodidų ir nitritų kristalai esti kitokio pavidalo.

120. CHLORATAS

Bevandenė chloro rūgštis nežinoma. Vandeniniuose tirpaluose ji stipri, vienvandenilė rūgštis:

$$HClO_3 \rightleftarrows H^+ + ClO_3^-.$$

Chloratai — tirpūs junginiai, tik kalio chloratas beveik netirpsta. Kaitinami sausi chloratai atpalaiduoja deguonį:

$$2KClO_3 \rightarrow 3O_2 + 2KCl,$$
$$2KClO_3 \rightarrow O_2 + KClO_4 + KCl.$$

Koncentruota sieros ar druskos rūgštis suardo chloratus:

$$3KClO_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow HClO_4 + 2ClO_2 + 3KHSO_4 + H_2O,$$
$$2KClO_3 + 4HCl \rightarrow 2ClO_2 + Cl_2 + 2KCl + 2H_2O.$$

Tai reakcijai imama labai mažai sausų chloratų, nes atsipalaiduojąs geltonas chloro dioksidas gali smarkiai sprogti. Jo spalva jau pastebima, jei sauso chlorato yra per 0,03 mg.

Cinkas rūgščioje terpėje redukuoja chloratus iki chloridų:

$$ClO_3^- + 3Zn + 6H^+ \rightarrow Cl^- + 3Zn^{2+} + 3H_2O.$$

Chlorido jonų atsiradimas tirpale yra chloratų buvimo įrodymas.

Reakcijai atlikti tiriamasis tirpalas parūgštinamas sieros rūgštimi, ir į jį pridedamas sidabro nitrato perteklius, kad nusėstų visi halogenidai. Mišinys pavirinamas, filtruojamas; į filtratą įmetama cinko gabaliukų, supurtoma ir po pusvalandžio perfiltruojama. Jei yra chloratų, filtrate sidabro nitratas išskiria baltų sidabro chlorido nuosėdų.

Anilino sulfato reakcija. Ant laikrodinio stiklo užlašinama keli lašai koncentruotos sieros rūgšties, įmetama kelios kruopelės chlorato ir įlašinama keli lašai anilino sulfato tirpalo. Atsiradusi mėlyna spalva rodo esant chloratų.

Reagentui paruošti sumaišoma 5 ml anilino su 100 ml vandens ir 5 ml koncentruotos sieros rūgšties. Prieš vartosiant reagentas praskiedžiamas tokiu pat tūriu koncentruotos sieros rūgšties.

121. CIANATAS

Ciano rūgštis yra bespalvis, aštraus kvapo, labai nepatvarus skystis. Vandeniniuose tirpaluose ji greitai susiskaido:

$$HCNO+H_2O \longrightarrow NH_3+CO_2, \quad NH_3+CO_2+H_2O \longrightarrow (NH_4)HCO_3.$$

Šarminių metalų cianatai atvirame ore tyžta ir susiskaido:

$$KCNO+2H_2O \longrightarrow KHCO_3+NH_3.$$

Šarminių ir šarminių žemės metalų cianatai yra tirpūs.

Praskiesta sieros rūgštis suardo cianatus ir atpalaiduoja anglies dioksidą:

$$CNO^- + H^+ \longrightarrow HCNO, \quad HCNO+2H_2O \longrightarrow NH_4^+ + HCO_3^-,$$
$$HCO_3^- + H^+ \longrightarrow CO_2+H_2O.$$

Sidabro nitratas cianatų tirpaluose išskiria baltas, į varškę panašias nuosėdas, tirpstančias amoniake ir azoto rūgštyje:

$$CNO^- + Ag^+ \longrightarrow AgCNO.$$

Kobalto acetatas kalio cianato tirpalą nudažo mėlynai violetine spalva, priklausančia tetracianato-kobaltoato kompleksui:

$$4KCNO+(CH_3COO)_2Co \longrightarrow K_2[Co(CNO)_4]+2CH_3COOK.$$

Labai praskiestuose tirpaluose spalva pradingsta, nes kompleksas susiskaido:

$$[Co(CNO)_4]^{2-} \longrightarrow Co^{2+}+4CNO^-.$$

122. FORMIATAS

Skruzdžių rūgštis yra bespalvis, aštraus kvapo, 101° temperatūroje verdąs ir 8° temperatūroje stingstąs skystis. Tai yra vidutinio stiprumo rūgštis:

$$HCOOH \rightleftarrows H^+ + HCOO^-.$$

Praskiesta sieros rūgštis išstumia skruzdžių rūgštį iš formiatų:

$$HCOONa + H_2SO_4 \longrightarrow HCOOH + NaHSO_4.$$

Koncentruota sieros rūgštis suardo formiatus:

$$HCOOH \longrightarrow CO + H_2O.$$

Sidabro ir gyvsidabrio (I) nitratas koncentruotuose formiatų tirpaluose išskiria baltas, kristalines nuosėdas, kurias šildant atskyla metalas:

$$2HCOOAg \longrightarrow 2Ag + CO_2 + HCOOH.$$

Esant amoniako, sidabras neatskyla.

Gyvsidabrio dichloridas nusodina baltas kalomelio nuosėdas:

$$HCOOH + 2HgCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2 + CO_2 + 2HCl.$$

Dideli chloridų kiekiai šiai reakcijai kenkia.

123. HIPOFOSFITAS

Fosforo hiporūgštis yra tirštas, bespalvis skystis. Tai vidutinio stiprumo vienvandenilė rūgštis:

$$HPH_2O_2 \rightleftarrows H^+ + PH_2O_2^-.$$

Visi hipofosfitai yra tirpios medžiagos. Kaitinami jie virsta fosfatais ir atpalaiduoja savaime užsidegantį fosforo vandenilį:

$$2HPH_2O_2 \longrightarrow H_3PO_4 + PH_3, \quad 4NaPH_2O_2 \longrightarrow Na_4P_2O_7 + 2PH_3 + H_2O.$$

Koncentruota sieros rūgštis, šildoma su hipofosfitais, redukuojasi iki sieros dioksido.

Sidabro nitratas hipofosfitų tirpaluose išskiria baltą sidabro hipofosfitą, kuris tuojau redukuojasi iki laisvo sidabro:

$$2PH_2O_2^- + 2Ag^+ + 4H_2O \longrightarrow 2Ag + 2H_3PO_4 + 3H_2.$$

Amonio molibdatas su trupučiu sieros dioksido hipofosfitų tirpalus nudažo mėlynai. Ši reakcija yra labai jautri, bet jai kenkia alavo tetrachloridas, chloratas, sieros vandenilis ir tiosulfatas.

Koncentruoti šarmai, virinami su hipofosfitais, atpalaiduoja vandenilį:

$$PH_2O_2^- + 2OH^- \longrightarrow 2H_2 + PO_4^{3-}.$$

Gyvsidabrio dichloridas karštame hipofosfitų tirpale išskiria baltas kalomelio nuosėdas:

$$PH_2O_2^- + 4HgCl_2 + 2H_2O \longrightarrow 2Hg_2Cl_2 + H_3PO_4 + 3H^+ + 4Cl^-.$$

124. PERCHLORATAS

Chloro perrūgštis yra bespalvis, ore rūkstantis skystis. Paliesta dulkių, organinių medžiagų ar kaitinama ji gali smarkiai sprogti. Tai yra vienvandenilė, stipri rūgštis:

$$HClO_4 \rightleftarrows H^+ + ClO_4^-.$$

Perchloratai yra tirpūs, tik kalio perchloratas labai mažai tetirpsta vandenyje ir netirpsta alkoholyje. Kaitinami metalų perchloratai atskelia deguonį ir virsta chloridais, o amonio perchloratas susiskaido jau 200° temperatūroje:

$$2NH_4ClO_4 \longrightarrow Cl_2 + 2O_2 + N_2 + 4H_2O.$$

Įprastiniai reduktoriai beveik neredukuoja perchloratų, tik trivalentis titanas ir $Na_2S_2O_4$ redukuoja juos iki chloridų:

$$NaClO_4 + 4Ti_2(SO_4)_3 + 4H_2O \longrightarrow NaCl + 8TiO(SO_4) + 4H_2SO_4.$$

Koncentruotos rūgštys nesuardo chloro perrūgšties ir perchloratų.

Kalio druskos perchloratų tirpaluose nusodina baltas, kristalines nuosėdas, netirpstančias rūgštyse:

$$ClO_4^- + K^+ \longrightarrow KClO_4.$$

125. PERSULFATAS

Sieros perrūgštis yra nepatvari. Jos vandeniniai tirpalai — geras oksidatorius ir veikia kaip dvivandenilė, stipri rūgštis:

$$H_2S_2O_8 \rightleftarrows 2H^+ + S_2O_8^{2-}.$$

Persulfatai — tirpūs junginiai. Kaitinamas kalio persulfatas atpalaiduoja sieros trioksidą ir ozonuotą deguonį. Persulfatų tirpiniai skaidosi tirpalų virimo temperatūroje.

Sidabro nitratas koncentruotuose persulfatų tirpaluose išskiria juodą sidabro peroksidą:

$$(NH_4)_2S_2O_8 + 2AgNO_3 + 2H_2O \longrightarrow Ag_2O_2 + 2NH_4NO_3 + 2H_2SO_4.$$

Kalio jodidas atpalaiduoja jodą:

$$H_2S_2O_8 + 2KJ \longrightarrow J_2 + 2KHSO_4.$$

Reakcija paryškėja, parūgštinus sieros rūgštimi.

Nikelio druskos, pridėjus šarmų, redukuoja persulfatus iki sulfatų ir nusodina didesnio valentingumo nikelio oksido nuosėdas. Ši reakcija yra būdinga persulfatui, jos nerodo vandenilio peroksidas.

Reakcija su anilinu. 10% anilino tirpalas 1% sieros rūgšties tirpale, šildomas su persulfatais, nusidažo žaliai, mėlynai ir pagaliau juodai. Chromo rūgštis taip pat rodo šią reakciją.

Reduktoriai redukuoja persulfatus iki sulfatų.

126. KETVIRTOSIOS ANIJONŲ GRUPĖS MIŠINIO ANALIZĖ

Ketvirtajai grupei priskiriami anijonai tų rūgščių, kurių bario, kalcio ir sidabro druskos tirpsta vandenyje. Įprastinėje analizėje iš jų dažniausiai pasitaiko acetatas, chloratas ir nitratas. Tiriamoji medžiaga analizei paruošiama, kaip 91 psk. aprašyta.

Nitrato radimas. Nitratas rodo tas pačias reakcijas, kaip ir nitritas. Todėl esamą nitritą reikia pašalinti, virinant su amonio chloridu ar sulfatu (žr. 86 psk.), ir tik po to atlikti nitrato reakcijas.

Reakcija su $FeSO_4$. Nitritą suardžius, gauto tirpalo 2 lašai parūgštinami 6 n sieros rūgštimi, pridedamas lašas $FeSO_4$ tirpalo, sumaišoma ir mėgintuvėlio sienele įlašinamas koncentruotos sieros rūgšties lašas. Jei yra nitrato, skysčių susidūrime atsiranda rudas žiedas. Bromidai ir jodidai kenkia reakcijai.

Redukavimo reakcija. Į 3 lašus paruošto tirpalo įlašinama 5 lašai 6 n NaOH ir įmetama pora smulkių drožlių aliuminio, o mėgintuvėlis uždengiamas drėgnu, raudonu lakmuso popierėliu. Esant nitrato, atsipalaiduoja amoniakas, kuris popierėlį nudažo mėlynai. Prieš atliekant šią reakciją, reikia pašalinti amonį, virinant tiriamąjį tirpalą su NaOH tirpalu, o cianidą atskirti, nusodinant kobalto sulfatu.

Kai tiriamajame tirpale nėra kitų oksidatorių, nitratas surandamas difenilamino reakcija (žr. 119 psk.).

Acetato radimas. Truputėlis kietos tiriamosios medžiagos sutrinama mažame grūstuvėlyje su kalio ar natrio hidrosulfatu. Jei yra acetato, atsiranda acto rūgšties kvapas.

Acetatui aptikti galima atlikti etilo acetato reakciją (žr. 118 psk.).

Clorido, chlorato ir nitrato radimas mišinyje. Į tiriamojo tirpalo dalį pridedamas sidabro nitrato perteklius. Esant chlorido, išsiskiria baltos AgCl nuosėdos. Jos nufiltruojamos. Filtratas supilamas į SO_2 vandeninį tirpalą, kuris redukuoja chloratą iki chlorido. Jei tirpale buvo chlorato, susidaręs chloridas išskiria baltas AgCl nuosėdas. Šios nufiltruojamos. Filtratas pavirinamas, kad išlėktų amoniakas. Po to pridedama truputis Devardo lydinio, kalio šarmų ir virinama, o garuose laikomas mėlynas lakmuso popierėlis. Čia azoto rūgštis redukuojasi iki amoniako, kuris nudažo tą popierėlį raudona spalva.

127. VISŲ KETURIŲ ANIJONŲ GRUPIŲ MIŠINIO ANALIZĖ

Kadangi dauguma anijonų nekenkia vieni kitų reakcijoms, tame pat tiriamajame tirpale atskiromis reakcijomis galima rasti juos visus. Tačiau daug laiko sutaupoma, atliekant paruo-

šiamąsias reakcijas, nurodančias daugelio jonų buvimą ar nebuvimą. Paruošiamosios reakcijos atliekamos anijonų grupiniais reagentais, kurie parodo visų arba dalies grupės jonų buvimą tiriamojoje medžiagoje. Be to, indikatoriais patikrinama tiriamojo tirpalo reakcija ir atskirais reduktoriais bei oksidatoriais surandami tirpale esantieji oksidatoriai ar reduktoriai.

Nereikia užmiršti, kad jonai reduktoriai gali reaguoti su jonais oksidatoriais ir pakisti tirpale.

Tirpalo reakcija. Analizuojant tirpalą arba kietą tiriamąją medžiagą (tik ištirpintą vandenyje), patikrinama tirpalo reakcija lakmuso popierėliu. Jei reakcija **rūgšti**, jame nėra karbonato ir tiosulfato. Jei rūgštus tirpalas bekvapis, jame nėra sulfido, sulfito ir nitrito.

Sieros rūgšties reakcija. Keli lašai tiriamojo tirpalo ar trupinėlis kietos medžiagos apipilama 2 n sieros rūgštimi ir atsargiai purtoma. Jei dujos neatsipalaiduoja, tirpalas pašildomas. Atsipalaiduojančios dujos rodo esant bent vieną šių jonų: CO_3^{2-}, NO_2^-, S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$.

Reduktorių radimas. Į kelis lašus tiriamojo tirpalo įlašinama 1 lašas 2 n šarmų tirpalo ir 1—2 lašai praskiesto kalio permanganato tirpalo. Jei nuosėdų neišsiskiria, 1 minutę pašildoma vandens vonioje. Išsiskyrusios rudos $MnO(OH)_2$ nuosėdos rodo esant bent vieną šių reduktorių: AsO_3^{3-}, $[Fe(CN)_6]^{4-}$, J^-, $C_2O_4^{2-}$, SCN^-, S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_3^{2-}$.

Jodo reakcija. Į kelis lašus tiriamojo tirpalo įlašinama lašas jodo tirpalo. Nuo S^{2-}, $S_2O_3^{2-}$ ir AsO_3^{3-} tirpalas netenka spalvos.

Oksidatorių radimas. Keli lašai tiriamojo tirpalo parūgštinama 2 n sieros rūgštimi, pridedama keli lašai benzolo ar chloroformo ir 1—2 lašai KJ tirpalo. Jei supurtytas mišinys įgauna violetinę jodo spalvą, rodo esant bent vieną šių oksidatorių: AsO_4^{3-}, CrO_4^{2-}, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, NO_2^-, MnO_4^-.

Reakcija su bario chloridu. Į kelis lašus neutralaus ar silpnai bario hidroksidu pašarminto tirpalo įlašinama pora lašų bario chlorido tirpalo. Išsiskyrusios nuosėdos rodo esant antrosios (žr. 108 psk.) ir pirmosios grupės anijonų, išskyrus cianidą, hipochloritą, nitritą ir sulfidą (žr. 91 psk.).

Jei nuosėdų nepasidaro, tai vis tiek tirpale gali būti boratas (II grupė) ir tiosulfatas (I grupė), nes jie nusėda tik vidutiniškai koncentruotuose tirpaluose.

Jei išsiskyrusios nuosėdos neištirpsta 2 n druskos rūgštyje, rodo esant sulfatą.

Reakcija su sidabro nitratu. Į kelis tiriamojo tirpalo lašus įlašinama pora lašų sidabro nitrato tirpalo. Jei nuosėdų susidaro, pridedama keli lašai praskiestos azoto rūgšties. Jei azoto rūgštyje nuosėdos neištirpsta, rodo esant trečiosios grupės anijonų (žr. 117 psk.).

Čia $S_2O_3^{2-}$ gali išskirti Ag_2S nuosėdų, o su azoto rūgštimi gali duoti sieros nuosėdų.

Analizės eiga. Tiriamoji medžiaga paruošiama analizei ir surandami visi anijonai taip, kaip aprašyta 91, 108, 117, 126 ir 148 poskyriuose.

VII. ELEMENTŲ IR JUNGINIŲ REAKCIJOS

128. ANGLIS

Anglis žinoma deimanto, grafito ir amorfinės masės pavidalų. Tos atmainos turi skirtingus lyginamuosius svorius: deimantas — 3,5, grafitas — 2,3 ir amorfinė anglis — apie 2,0. Anglis lydosi apytikriai 3500° temperatūroje. Ji dažnai pažįstama iš juodos spalvos ir iš to, kad sudega, kaitinama ant platinos ar ant porceliano plokštelės. Jei tiriamoji medžiaga sunkiai dega, ji kaitinama mėgintuvėlyje su trupučiu kalio chlorato. Jei yra anglies, mišinys pykštelėja arba ima smilkti. Atsipalaiduojąs anglies dioksidas surandamas 85 psk. aprašytomis reakcijomis.

Lydiniuose esanti anglis (karbidai) aptinkama, vamzdelyje kaitinant tiriamąją medžiagą drauge su švino chromatu deguonies srovėje. Iš vamzdelio dujos leidžiamos pro kalcio hidroksido tirpalą. Nuo anglies dioksido pasidariusios baltos kalcio karbonato nuosėdos rodo anglies buvimą.

Tirpinant karbidus rūgštyse, galima nepastebėti anglies, nes ji gali išlėkti kaip angliavandenilis.

129. BORAS

Boras yra tamsiai rudi, amorfiniai, įprastinėmis sąlygomis ore patvarūs milteliai; lydosi 2300° temperatūroje, lyginamasis svoris — 2,3. Kaitinamas ore boras sudega:

$$4B + 3O_2 \rightarrow 2B_2O_3.$$

Jisai ištirpsta koncentruotoje azoto rūgštyje ir karštoje koncentruotoje sieros rūgštyje, virsdamas boro rūgštimi, o, lydomas su natrio peroksidu, sudaro boratą:

$$B + HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3BO_3 + NO;$$
$$2B + 5Na_2O_2 \rightarrow 2NaBO_3 + 4Na_2O.$$

Su halogenais boras sudaro lengvai besihidrolizuojančius halogenidus, o kaitinamas su metalais — sunkiai lydomus boridus (MnB, Mo_3B_4, WB_2). Šis elementas surandamas, pavertus jį boro rūgštimi arba boratais (žr. 92 psk.).

130. BROMAS, CHLORAS IR JODAS

Bromas yra tamsiai rudas, savotiško, aštraus kvapo, 7° temperatūroje stingstąs ir 59° temperatūroje verdąs, sunkus (lyg. sv. 3,19) skystis. Jo garai raudonai rudi.

Chloras — aštraus kvapo, geltonai žalios dujos. Jo virimo temperatūra yra —34°.

Jodas — pilkai juoda, 113° temperatūroje besilydanti, aštriai kvepianti, kieta medžiaga.

Bromas pažįstamas iš to, kad jisai iš jodidų išstumia jodą, kuris surandamas 109 psk. aprašytomis jodo krakmolo ar anglies sulfido reakcijomis. Lygiai taip pat randamas ir jodas (žr. 111 psk.).

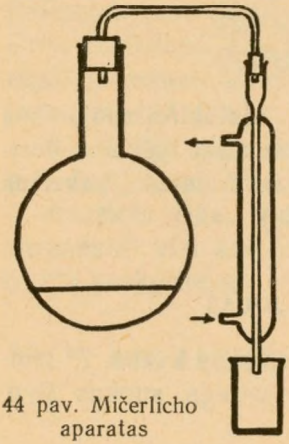
Chloras pažįstamas iš jo reakcijų su bromidais ar jodidais (žr. 109 ir 111 psk.).

131. FOSFORAS

Šis elementas žinomas kelių atmainų, kurių svarbiausios yra baltasis ir raudonasis fosforas. Baltasis fosforas yra nuodingas, jis ore užsidega ir tirpsta anglies sulfide. Jo lyginamasis svoris — 1,82, lydymosi temperatūra — 44°. Raudonasis fosforas nenuodingas, jis netirpsta anglies sulfide, savaime neužsidega. Jo lyginamasis svoris — 2,2, lydymosi temperatūra — 590°.

Abi fosforo atmainos, veikiamos azoto rūgštimi, pavirsta fosforo rūgštimi, kurią suradus 94 psk. aprašytomis reakcijomis, įrodomas fosforo buvimas.

Mičerlicho reakcija. Tąja reakcija randamas baltasis, atseit, nuodingasis fosforas. Ji pagrįsta fosforo švytėjimu drėgname ore. Tiriamoji medžiaga (maisto medžiagų likučiai arba lavonų organų dalys) smulkiai supiaustoma, sudedama į litrinę kolbą (žr. 44 pav.) ir pripilama tiek vandens, kad susidarytų skysta košė. Po to maišoma ir pridedama vyno rūgšties iki silpnai rūgščios reakcijos. Distiliuojant paruoštą mišinį tamsioje patalpoje, lekiantieji fosforo garai ima švytėti šaldytuve. Jei fosforo daug, rinktuve susirenka net jo gabaliukų.



44 pav. Mičerlicho aparatas

Švytėjimas pastebimas jau nuo kelių miligramų baltojo fosforo arba nuo atitinkamo kiekio fosforo sulfido, vartojamo degtukams gaminti.

Švytėjimą slopina amoniakas, sieros vandenilis, alkoholio, eterinių aliejų ir neprisotintųjų angliavandenilių garai.

132. SIERA

Siera yra geltona, kristalinė, degi medžiaga. Ji tirpsta anglies sulfide, benzole ir eteryje. Jos lyginamasis svoris — apie 2, lydymosi temperatūra — 119°. Uždegta ore, ji virsta sieros dioksidu, o šildoma su koncentruota azoto rūgštimi,— sieros rūgštimi:

$$S+O_2 \rightarrow SO_2; \quad S+2HNO_3 \rightarrow H_2SO_4+2NO.$$

Degimo produktuose surasti sulfitai arba oksidavimo produktuose sulfatai yra sieros buvimo įrodymas. Žinotina, kad metalų sulfidai dega ir nuo azoto rūgšties oksiduojasi lygiai taip pat, kaip ir siera.

133. SILICIS

Silicis žinomas amorfinio, tamsiai rudų miltelių ir pilkų, metališkai blizgančių kristalų pavidalo. Kristalinis silicis yra ne toks veiklus, kaip amorfinis. Silicis lydosi maždaug 1500° temperatūroje, jo lyginamasis svoris — 2,4. Kaitinamas deguo-

nyje, silicis sudega ir virsta dioksidu. Jis netirpsta druskos, azoto ir sieros rūgštyse, bet ištirpsta koncentruotoje azoto rūgštyje su trupučiu HF:

$$3Si+4HNO_3+18HF \rightarrow 3H_2[SiF_6]+4NO+8H_2O.$$

Silicis tirpsta sulydytuose metaluose ir sudaro silicidus (FeSi, Ca_2Si), o tirpdamas šarmuose — silikatus:

$$Si+2OH^-+H_2O \rightarrow SiO_3^{2-}+2H_2.$$

Silicidai, lydomi su šarmais ar karbonatais, taip pat virsta silikatais:

$$SiC+4KOH+2H_2O \rightarrow K_2SiO_3+4H_2+K_2CO_3,$$
$$SiC+K_2CO_3 \rightarrow K_2SiO_3+2C.$$

Tirpinamų druskos rūgštyje metalų lydinių silicis gali išlėkti kaip silanas. Silicis randamas, pavertus jį silikatais, 95 psk. aprašytomis reakcijomis.

134. ETILO ALKOHOLIS

Etilo alkoholis yra bespalvis, būdingo kvapo, myštąs su vandeniu, 78° temperatūroje verdąs, degus skystis. Virinant alkoholio mišinius su vandeniu, iš pradžių garuoja koncentruotas alkoholis. Todėl toks mišinys distiliuojamas ir surenkamos galvinės distiliato dalys etilo alkoholiui ieškoti.

Jodoformo susidarymo reakcija. Į kelis mililitrus tiriamojo tirpalo pridedama keli lašai natrio šarmų tirpalo ir lašinamas jodo tirpalas kalio jodide, kol neišnyksta gelsva spalva. Po to pašildoma (ne daugiau kaip iki 60°). Esant etilo alkoholio, atsiranda būdingas jodoformo kvapas ir išsiskiria geltonų, šešiakampių plokštelių ir žvaigždučių, gerai matomų pro mikroskopą:

$$J_2+2NaOH \rightarrow NaJO+NaJ+H_2O,$$
$$C_2H_5OH+NaJO \rightarrow CH_3CHO+NaJ+H_2O,$$
$$CH_3CHO+3NaJO \rightarrow CJ_3CHO+3NaOH,$$
$$CJ_3CHO+NaOH \rightarrow CJ_3H+HCOONa.$$

Aldehido susidarymo reakcija. Tiriamasis tirpalas sumaišomas su 10% sieros rūgšties tirpalu, ir pilama kalio bichromato tirpalo, kol mišinys įgauna raudonai oranžinį atspalvį. Jei yra

alkoholio, stovėdamas, nešildomas mišinys ima kvepėti acetaldehidu:

$$3C_2H_5OH + 2CrO_3 \rightarrow 3CH_3CHO + Cr_2O_3 + 3H_2O.$$

Etilo acetato susidarymo reakcija. Į galvinę tiriamojo tirpalo distiliato dalį pridedamas natrio acetato perteklius (kad liktų neištirpusio), paskui aušinama šaltu vandeniu ar ledu ir įlašinamas dvigubas koncentruotos sieros rūgšties tūris. Jei yra alkoholio, silpnai pašildžius, atsiranda būdingas (kriaušių) etilo acetato kvapas:

$$C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5 \cdot HSO_4 + H_2O,$$
$$C_2H_5 \cdot HSO_4 + CH_3COOH \rightarrow C_2H_5OOCCH_3 + H_2SO_4.$$

135. METILO ALKOHOLIS

Metilo alkoholis yra nuodingas, bespalvis, myštąs su vandeniu, 65° temperatūroje verdąs, degus skystis. Ieškant mažų metilo alkoholio kiekių, tiriamasis skystis pakartotinai distiliuojamas, atskiriant galvines distiliato dalis, kol gaunama tik keli mililitrai skysčio reakcijai atlikti.

Formaldehido susidarymo reakcija. 1—2 ml tiriamojo tirpalo sumaišoma su tokiu pat tūriu 10% sieros rūgšties, ataušinama ledu ir po truputį suberiama 0,2—0,5 g sutrinto kalio permanganato. Po 15 minučių įpilama dar tiek tiriamojo tirpalo, kad mišinys netektų spalvos. Tuomet jis perfiltruojamas. Jei yra metilo alkoholio, filtrate pasidaro formaldehido, kuris surandamas sekančiame poskyryje aprašytomis reakcijomis.

136. FORMALDEHIDAS

Formaldehidas yra bespalvės, aštraus kvapo, tirpios vandenyje, 20° temperatūroje skystėjančios, nuodingos dujos. 40% formaldehido vandeninis tirpalas vadinamas formalinu.

Reakcija su kodeinu. Apie 1 ml tiriamojo tirpalo sumaišoma su 5 ml koncentruotos sieros rūgšties ir pridedama 0,005 g kodeino, ištirpinto 2 ml koncentruotos sieros rūgšties. Jei yra formaldehido, tirpalas nusidažo mėlynai.

Reakcija su rezorcinu. Į tiriamąjį tirpalą įpilama toks pat tūris 1% rezorcino tirpalo 10% NaOH tirpale ir užvirinama. Esant formaldehido, atsiranda raudona spalva.

137. ANGLIES SULFIDAS

Anglies sulfidas yra bespalvis, vandenyje netirpus, būdingo kvapo, degus skystis. Jisai myšta su alkoholiu, benzolu ir eteriu, o šviesos veikiamas nusidažo geltonai ir įgyja biaurų kvapą. Anglies sulfidas gali prijungti įvairias šarminės prigimties medžiagas ir virsti anijonais, sudarančiais spalvotas druskas. Dėl tos priežasties anglies sulfidas su alkoholiatais sudaro ksantogenatą:

$$CS_2 + C_2H_5O^- \rightarrow CS_2OC_2H_5^-.$$

Anglies sulfidas, ilgesnį laiką laikomas koncentruoto amoniako tirpale, uždarame inde, virsta geltonu amonio tritiokarbonatu.

Reakcija su trietilfosfinu. Eterinis trietilfosfino tirpalas, sumaišytas su anglies disulfidu, išskiria raudonas kristalines nuosėdas:

$$CS_2 + P(C_2H_5)_3 \rightarrow P(C_2H_5)_3 \cdot CS_2.$$

Ši reakcija yra labai jautri ir būdinga.

138. VANDENILIO PEROKSIDAS

Bevandenis vandenilio peroksidas yra nepatvarus. Vandeniniai jo tirpalai taip pat susiskaido, jei tik juos paliečia purtniosios platinos, mangano dioksido, šiurkščios anglies ar stiklo milteliai:

$$H_2O_2 \rightarrow 2H + O_2, \quad 2H + H_2O_2 \rightarrow 2H_2O.$$

Vandenilio peroksidas patvaresnis rūgščiame, negu šarminiame tirpale. Tatai yra labai silpna rūgštis:

$$H_2O_2 \rightarrow H^+ + HO_2^-.$$

Rūgščiame tirpale jis pasireiškia paprastai kaip oksidatorius.

Kalio permanganatas rūgščiame tirpale netenka spalvos nuo vandenilio peroksido:

$$5H_2O_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5O_2 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Titano sulfatą vandenilio peroksidas nudažo nuo geltonos iki geltonai oranžinės spalvos:

$$H_2O_2 + Ti(SO_4)_2 + 3H_2O \rightarrow TiO_3 \cdot 2H_2O + 2H_2SO_4.$$

Šiai reakcijai geriausiai tinka 2% titano sulfato tirpalas, parūgštintas sieros rūgštimi.

Kalio jodidas parūgštintame tirpale atpalaiduoja jodą, kurį suradus (žr. 130 psk.) įrodomas vandenilio peroksido buvimas:

$$H_2O_2 + 2KJ + 2CH_3COOH \rightarrow J_2 + 2CH_3COOK + 2H_2O.$$

Chromo rūgšties reakcija. Į chromato tirpalą įpilama sieros rūgšties, eterio ir tiriamojo tirpalo. Jei yra vandenilio peroksido, eteris pamėlynuoja (žr. 35 psk.).

VIII. PARUOŠIAMOSIOS REAKCIJOS

139. BENDROSIOS PASTABOS

Paruošiamasis medžiagos tyrimas dažniausiai taikomas sausoms, kietoms, ypač techninėms, medžiagoms ir mineralams analizuoti. Labai dažnai paruošiamasis tyrimas daug pasako apie pagrindinių sudedamųjų dalių buvimą medžiagoje, tuo labai sutrumpina ir suprastina analizės eigą, leidžia pasirinkti tinkamiausią analizavimo metodą ir įspėja apie įprastinėms reakcijoms kenkiančių medžiagų buvimą. Daugelio metalų jonų reakcijoms trukdo organinės medžiagos, neleidžiančios nusėsti metalų hidroksidams, karbonatams ir kitoms nuosėdoms. Dėl to paruošiamomis reakcijomis surastos organinės medžiagos pašalinamos, ir tuo išvengiama stambių klaidų. Turint nemaža analizuojamosios medžiagos, visada patartina atlikti šias reakcijas: kaitinti mėgintuvėlyje, pučiamojo vamzdelio liepsnoje, išbandyti liepsnos ir perlų nudažymą. Antra vertus, analizuojant tirpalus arba labai mažus kietos medžiagos kiekius, galima apsieiti be paruošiamųjų reakcijų.

140. KAITINIMAS MĖGINTUVĖLYJE

Šios reakcijos atliekamos mažame mėgintuvėlyje arba sunkiai lydomo vienu galu užlydyto stiklo vamzdelyje. Truputėlis medžiagos įdedama į mėgintuvėlio dugną ir, gulsčiai vamzdelį laikant, atsargiai kaitinama maža liepsna arba elektrine plytele. Jei susikondensuoja vandens, jo reakcija patikrinama lakmuso popierėliu. Šarminė reakcija rodo amoniaką, pasidariusį

iš amonio druskų, o rūgštį — druskos, azoto arba ir kitokias rūgštis. Daugiau vandens atskyla iš hidrodruskų ir iš kristalų hidratų:

$$2KHSO_4 \rightarrow H_2O + K_2S_2O_7;$$
$$KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O \rightarrow 12H_2O + KAl(SO_4)_2.$$

Mažai vandens atsiranda nuo drėgmės.

Šalia vandens kondensato gali pasidaryti ir įvairių spalvų apnašas.

Pilkas ar juodas apnašas gali būti nuo HgS, nuo Hg (trinamas pavirsta baltais lašeliais), nuo jodo (eina violetiniai garai), nuo arseno ar arsenidų (blizga) ir nuo seleno (iš kraštų rausvas).

Geltonas apnašas esti nuo As_2S_3, nuo sieros (drauge su geltonais ar rusvais lašeliais) ir nuo HgJ_2 (trinamas parausta).

Baltas apnašas esti nuo $HgCl_2$ (lengvai susilydo), nuo Hg_2Cl_2, nuo Sb_2O_3, As_2O_3, NH_4Cl, NH_2HgCl, SeO_2, Hg_2Br_2 ir kai kurių kitų medžiagų.

Spalvos pakitimas esti laikinas arba pastovus.

Dujų atsipalaidavimas. Iš kaitinamų chloratų, nitratų, peroksidų ir turinčiųjų metalų oksidų atsipalaiduoja deguonis, kurio didesni kiekiai nustatomi iš rusenančios skalelės užsidegimo. Karbonatai ir organiniai junginiai atpalaiduoja anglies dioksidą, kuris sudrumsčia kalcio ar bario hidroksido tirpalus. Anglies monoksidas atsipalaiduoja iš organinių junginių; jisai dega melsva liepsna. Iš kaitinamų amonio druskų ir cianidų bei rodanatų mišinio su šarmais ar soda atsipalaiduoja aštraus kvapo amoniakas, nudažąs raudoną lakmuso popierėlį mėlynai.

17 lentelė

Laikinas spalvos pakitimas kaitinant

Medžiaga	Karšta	Ataušusi
Bi_2O_3	Rusvai raudona	Gelsva
CdO	Rusva	Rusvai geltona
Fe_2O_3	Tamsiai pilka	Raudona
HgS	Šviesiai raudona	Juoda
HgO	Juoda	Raudona
SnO_2	Geltonai rusva	Baltai gelsva
ZnO	Geltona	Balta

18 lentelė

Pastovus spalvos pakitimas kaitinant

Medžiaga	Šalta	Pakaitinta
Chromo druskų hidratai	Violetinė	Žalia
Geležies (2) druskų hidratai	Žalia ar melsvai žalia	Balta
$FeCl_3 \cdot aq$	Raudonai geltona	Juoda
Geležies alūnas	Šviesiai violetinė	Gelsva
Kobalto druskų hidratai	Raudona	Violetinė
Nikelio druskų hidratai	Žalia	Geltona
Vario chloridas	Žalsvai mėlyna	Rusva
Vario sulfatas	Mėlyna	Balta

Kaitinami hidrosulfitai, tiosulfatai ir sulfatų bei sulfidų mišinys atpalaiduoja aštraus kvapo sieros dioksidą, kuris nudažo mėlyną lakmusą raudonai.

Svilėsių kvapas ir juodos liekanos pasidaro iš kaitinamų organinių junginių. Kaitinamoji medžiaga gali pajuosti ir nuo kai kurių metalų oksidų (Co, Cu, Ni), atsirandančių, skylant tų metalų druskoms.

Kaitinimas su koncentruota sieros rūgštimi. Į sausą mėgintuvėlį įberiama truputis kietos medžiagos, įlašinama keliolika lašų koncentruotos sieros rūgšties ir atsargiai pašildoma. Be aukščiau suminėtų dujų, gali atsipalaiduoti bespalvis sieros vandenilis, chloro, fluoro, bromo ir ciano vandeniliai, acto rūgštis, rusvas azoto dioksidas (iš nitratų ir nitritų), raudonai rusvas bromas (iš bromidų), violetinis jodas (iš jodidų), žalsvai gelsvas chloras (iš hipochloritų ir iš chloridų mišinio su oksidatoriais) ir geltonas, smarkiai sprogstąs chloro dioksidas (iš chloratų).

Halogenų vandeniliai pažįstami iš aštraus kvapo ir iš rūkimo ore. Ciano vandeniliui būdingas savotiškas migdolų kvapas (atsargiai, nuodai!). Acto rūgštis taip pat pažįstama iš būdingo kvapo.

141. LIEPSNOS NUDAŽYMAS

Liepsnos nudažymo reakcijos atliekamos bespalvėje dujų degiklio liepsnoje, kaitinant tiriamąją medžiagą, paimtą platinine ar chromnikelio viela. Bespalvė liepsna gaunama, lei-

džiant į degiklį pakankamai oro. Platininė viela įlydoma į stiklinį vamzdelį. Prieš atliekant reakciją, ta viela paneriama į koncentruotą druskos rūgštį ir palaikoma bespalvėje liepsnoje. Reakcija atliekama tik nedažančia liepsnos platinine viela. Jei platina dažo liepsną, ji pakartotinai merkiama į druskos rūgštį ir kaitinama, kol nustoja dažyti. Po to vielos galas paneriamas į tiriamąjį tirpalą arba ja paimama druskos rūgštimi suvilgytos sausos tiriamosios medžiagos ir kaitinama bespalvės liepsnos viršutinėje dalyje. Liepsną nudažo šių metalų junginiai:

natrio — patvariai geltonai,
kalio — violetiškai,
ličio — raudonai,
stroncio — raudonai,
kalcio — rausvai rudai,
bario — gelsvai žaliai,
mangano — nepatvariai geltonai, žalsvai,
vario — ryškiai žaliai ar melsvai,
arseno, stibio ar švino — nepatvariai melsvai,
seleno — ryškiai mėlynai.

Bario sulfatas ir kitos nelakios medžiagos sunkiai nudažo liepsną; jų reakcija išryškėja, tik pakartotinai vilgant druskos rūgštimi ir kaitinant.

Geltonas liepsnos nudažymas priskiriamas natriui tik tada, kai jis patvarus, nes trumpai trunkantį nudažymą rodo natrio pėdsakai. Natrio nudažymas paslepia kalio nudažymą. Kobalto (mėlynas) stiklas ar indigo tirpalas sulaiko geltonus natrio liepsnos spindulius, todėl, žiūrint pro tokius filtrus, kalio nudažyta liepsna atrodo raudonai violetinė.

Stroncio nudažymas paslepia ličio nudažymą, bet, pridėjus bario chlorido, stroncio nudažymas pradingsta, o ličio išlieka.

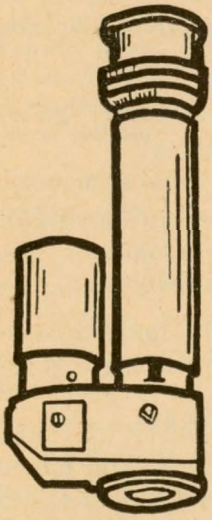
Kalcio nudažymas nepatvarus, jis pasireiškia trumpais, pasikartojančiais žybtelėjimais, ypač suvilgius koncentruota druskos rūgštimi.

142. TYRIMAS SPEKTROSKOPU

Balta šviesa, eidama pro trikampę stiklinę prizmę, susiskaido į spektro spalvas, ekrane sudarančias i š t i s i n į spektrą. Tokius spektrus duoda visos įkaitusios kietos ir skystos medžiagos.

Įkaitusios dujos ir garai sudaro ne ištisinį, bet kiekvienam elementui būdingą linijinį spektrą. Tų linijų bangų ilgiai, t. y. spektro linijų padėtis nekinta. Tokiu būdu tos linijos pasako

kaitinamų dujų elementinę sudėtį. Spektro linijos esti ne tik matomoje, bet ir ultravioletinėje, ir infraraudonoje spektro dalyse; čia jos fotografuojamos. Tiriamosios medžiagos paverčiamos dujomis, kaitinant bespalve degiklio liepsna. Sunkiai garuojančios medžiagos nevirsta dujomis. Tokios medžiagos išgarinamos elektros kibirkštimis. Tam reikalui tiriamosios medžiagos tirpalu įmirkomi anglies gabaliukai, tarp kurių su induktoriumi sudaroma kibirkštis. Kibirkščių aukšta temperatūra išgarina tiriamąją medžiagą, o spektroskopas rodo linijinį jos spektrą.



45 pav. Rankinis spektroskopas

Spektroskopo veikimas remiasi tuo, kad įkaitusių dujų skleidžiama šviesa pro spektroskopo optinę sistemą patenka į stebėtojo akį, kuri mato linijinį spektrą ties skale, rodančia linijų bangų ilgius. Orientuojamasi pagal geltonąją natrio liniją. Kai tiriamojoje medžiagoje nėra natrio, pridedama trupučiukas natrio druskos. Paprastiems tyrimams patogu vartoti rankinį spektroskopą (45 pav.).

Kiekviena skaidri medžiaga (tirpalas, dujos) sugeria tam tikrą praeinančios baltos šviesos spektro dalį. Dėl to gaunamos tamsios absorbcijos spektro juostos, būdingos atskiroms medžiagoms. Iš absorbcijos juostų padėties spektre taip pat galima rasti tiriamosios medžiagos sudedamąsias dalis.

19 lentelė

Būdingos spektro linijos

Elementas	Linijos spalva	Bangos ilgis Å
Rubidis	Raudona	7950
Rubidis	„	7811
Kalis	„	7667
Litis	„	6703
Kadmis	„	6439
Litis	Geltonai oranžinė	6108
Natris	Geltona	5893

19 lentelės tęsinys

Elementas	Linijos spalva	Bangos ilgis Å
Kalcis	Žalia	5544
Talis	„	5350
Kadmis	„	5086
Kadmis	Mėlyna	4800
Kadmis	„	4678
Stroncis	„	4607
Cezis	„	4593
Cezis	„	4555
Indis	Mėlynai violetinė	4511
Rubidis	Violetinė	4215
Rubidis	„	4202
Indis	„	4101
Kalis	„	4044
Vandenilis	„	3968

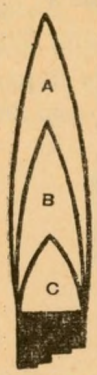
143. PERLŲ REAKCIJOS

20 lentelė

Perlų spalvos

Elementas	Oksidacinis stiklelis		Redukcinis stiklelis	
	fosforo druskos	borakso	fosforo druskos	borakso
Co	Mėlynas	Mėlynas	Mėlynas	Mėlynas
Cr	Žalias	Žalias	Žalias	Žalias
Cu	Mėlynai žalias	Žaliai mėlynas	Raudonai rusvas	Raudonai rusvas
Fe	Rusvas	Geltonas	Geltonai rusvas	Žalsvas
Mn	Violetinis	Raudonai violetinis	Bespalvis	Bespalvis
Mo	Bespalvis	Bespalvis	Žalias	Rusvas
Ni	Geltonas	Raudonai rusvas	Rusvas	Bespalvis ar pilkas
SiO_2, SnO_2	Griaučiai		Griaučiai	
Ti	Bespalvis	Bespalvis	Violetinis	Gelsvai rusvas
U	Geltonai žalias	Gelsvas	Žalias	Žalias
V	Geltonas	Gelsvas	Žalias	Sviesiai žalias
W	Bespalvis	Bespalvis	Mėlynas	Rusvai geltonas

Raudonai įkaitinta platinos ar chromnikelio vielos kilpele paliečiamas smulkus boraksas arba natrio amonio hidrofosfatas, dažnai vadinamas „fosforo druska“. Prikibusi kilpelėje medžiaga atsargiai sulydoma taip, kad susidarytų skaidrus perlas. Tokiu perlu paliečiama sausa tiriamoji medžiaga, ir paimtas jos truputėlis kaitinama oksidacinėje arba redukcinėje liepsnos dalyje. 46 pav. pavaizduotoje liepsnoje oksidacinė dalis pažymėta A, redukcinė — B ir apatinė — C raidėmis. Daugiausia deguonies esti A dalyje (oksidacija), daugiausia redukuojančių dujų — B dalyje, o žemiausia bespalvės liepsnos temperatūra — tik pradedančioje degti C dalyje.



46 pav. Degiklio liepsna

Vieni mėgsta dirbti su perlais vielos kilpelėje, o kiti sudaro perlą prie tiesios vielos. Žinotina, kad tai yra tik skonio dalykas.

Kaitinami perluose metalų junginiai virsta oksidais, kurie sudaro spalvotus boratus arba fosfatus:

$$Na_2B_4O_7+CuO \rightarrow Cu(BO_2)_2+2NaBO_2,$$
$$NaBO_2+CuO \rightarrow NaCuBO_3;$$
$$NaNH_4HPO_4 \rightarrow NaPO_3+NH_3+H_2O,$$
$$NaPO_3+CuO \rightarrow NaCuPO_4.$$

Priklausomai nuo metalų oksidacijos laipsnio, ataušusieji perlai esti būdingų spalvų.

Metalų silikatai, kaitinami fosforo druskos perle, suyra. Metalų oksidai ištirpsta, o silicio dioksidas sudaro savotiškus „griaučius“:

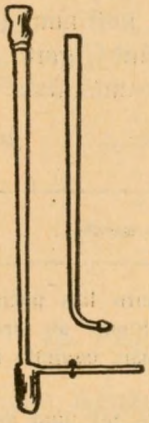
$$MgSiO_3+NaPO_3 \rightarrow SiO_2+NaMgPO_4.$$

Alavas taip pat rodo griaučių reakciją.

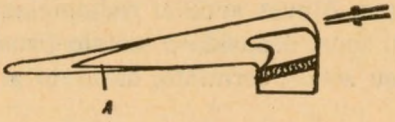
144. ANALIZĖ PUČIAMUOJU VAMZDELIU

Pučiamuoju vamzdeliu atliekamoms reakcijoms reikalinga balta liepsna. Tokią liepsną duoda dujų degiklis, aliejinė, plačiu knatu lemputė arba palenktu knatu žvakė. Pučiant į baltą liepsną pučiamuoju vamzdeliu (žr. 47 pav.), gaunama redukcinė arba oksidacinė liepsna. Redukcinei liepsnai gauti pučiamojo vamzdelio galas neįkišamas į liepsną (žr. 48 pav.) ir silp-

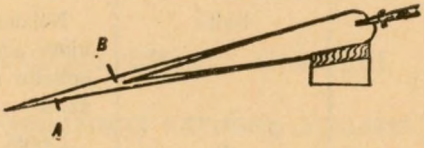
nai pučiama, o oksidacinei liepsnai gauti pučiamasis vamzdelis įkišamas giliai į liepsną (žr. 49 pav.) ir stipriai pučiama. Redukcinė liepsna stipriausiai redukuoja ties A; jos temperatūra neaukšta. Oksidacinė liepsna stipriausiai oksiduoja ties A, o jos aukščiausia temperatūra ties B. Pūsti reikia ne plaučiais,



47 pav. Pučiamieji vamzdeliai



48 pav. Redukcinė liepsna



49 pav. Oksidacinė liepsna

bet burnos raumenimis ir tuo metu kvėpuoti nosimi, nes tik tokiu būdu ilgai nepavargstama.

Oksidacinėje liepsnoje kaitinama medžiaga smulkiai sutrinama ir supilama į sausos medžio anglies duobutę, arti krašto. Jei kaitinami milteliai labai lengvi, jie suvilgomi vandeniu, kad neišlakstytų. Jei yra chloratų, nitratų, perchloratų, permanganatų, persulfatų ir bromatų ar jodatų, tiriamoji medžiaga pykštelėja. Kai kurių metalų kaitinami junginiai ant anglies sudaro oksidų apnašus.

Šarminiai žemės metalai, silicis, magnis ir aliuminis, sudaro nelakius, baltus oksidus. Smarkiai kaitinami šarminių žemės metalų oksidai stipriai šviečia. Aliuminio ir silicio oksidai, pakaitinti su praskiestu kobalto nitratu, nusidažo mėlynai, o magnio oksidas — rusvai violetine spalva.

Kaitinimo vietoje deganti anglis palieka baltų pelenų, panašių į metalų oksidų apnašus. Apnašai gali pasidaryti ir iš metalų lakių chloridų.

Redukcinėje liepsnoje kaitinama medžiaga sumaišoma su soda, su soda ir natrio formiatu, su soda ir kalio oksalatu arba su soda ir kalio cianidu. Metalų druskos čia dažnai redukuojasi iki laisvų metalų ir kartu sudaro jau minėtus apnašus (žr. 21 lent.). Kai kurie metalai palieka smulkių žibučių, kurie randami, tirpinant vandenyje kaitintą mišinį ir nupilant anglies gabaliukus. Alavas sunkiai redukuojasi, todėl, kaitinant jo junginius su soda, nepasidaro metalo žirnelis. Norint jį gauti, reikia kaitinti su sodos, formiato, oksalato ar cianido mišiniais.

21 lentelė

Apnašai

Elementas	Apnašo spalva	Apnašo savybės
Alavas	Balta	Nelakus. Susidaro ties pačia kaitinimo vieta. Kaitinant su praskiestu kobalto nitrato lašu, pavirsta mėlynai žaliu
Arsenas	„	Lakus. Susidaro toli nuo kaitinimo vietos. Pakaitintas pasislenka
Bismutas	Geltona	Karštas atrodo rusvas
Cinkas	Balta	Karštas atrodo geltonas Pakaitintas su praskiestu kobalto nitratu, pasidaro žalias
Kadmis	Rusva	Iš paviršiaus margas
Molibdenas	Balta	Karštas atrodo gelsvai baltas
Švinas	Geltona	Karštas atrodo rusvas
Telūras	Balta	

Kepesių reakcija parodo sieros junginių buvimą. Ji atliekama, redukcinėje liepsnoje kaitinant tiriamąją medžiagą, sumaišytą su trigubu sodos bei borakso kiekiu. Po to sukepęs mišinys dedamas ant nuvalytos sidabrinės plokštelės ar sidabrinės monetos ir suvilgomas 1—2 vandens lašais. Esant sieros, sidabro paviršiuje atsiranda juoda sidabro sulfido dėmė:

$$PbSO_4 + 4C \rightarrow PbS + 4CO,$$
$$PbS + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2S + PbO + CO_2,$$
$$2Na_2S + 4Ag + 2H_2O + O_2 \rightarrow 2Ag_2S + 4NaOH.$$

Panašią juodą dėmę gali duoti selenas, telūras ir bromidai.

22 lentelė

Redukuoti metalai

Metalas	Išvaizda	Savybės	Apnašo spalva
Alavas	Žirnelis	Baltas, kalus	Balta
Auksas	„	Geltonas, kalus	
Bismutas	„	Baltas, trapus	Geltona
Geležis	Žibučiai	Balti, pritraukia magnetas	
Kobaltas	„	„ „ „	
Nikelis	„	„ „ „	
Sidabras	Žirnelis	Baltas, kalus	Rusva
Stibis	„	Baltas, trapus	Balta
Švinas	„	Pilkai baltas, kalus	Geltona
Varis	„	Raudonas	

IX. PARUOŠIMAS SISTEMINEI ANALIZEI

145. MEDŽIAGOS PARUOŠIMAS KATIJONŲ ANALIZEI

Dauguma kokybinių reakcijų yra joninės, jos atliekamos tirpaluose. Todėl medžiagą paruošti analizei,— reiškia ją ištirpinti. Iš to seka, kad vandenyje ar rūgštyse tirpstančios medžiagos jokių paruošimų nereikalingos.

Mineralus ištirpinti yra sunkiau, negu atitinkamus pagamintus junginius. Metalų hidroksidai lengviau tirpsta ką tik pagaminti. Kaitintos medžiagos blogiau tirpsta, negu nekaitintos. Įprastiniai metalai netirpsta vandenyje, bet tirpsta rūgštyse. Iš mineralų vandenyje tirpsta tik natrio, kalio ir magnio chloridai bei sulfatai. Karbonatiniai, sulfidiniai, fosfatiniai mineralai, gipsas ir paprastieji silikatai ištirpsta rūgštyse, palikdami netirpią silicio rūgštį. Sudėtingi silikatiniai mineralai, aliuminio bei chromo trioksidai bei titano dioksidas neištirpsta rūgštyse. Visus silikatus suardo fluoro vandenilio rūgštis. Druskų tirpimas vandenyje bei rūgštyse pateiktas 23 lentelėje.

Kieta mineralinės prigimties analizuojamoji medžiaga, ypač kai ji netirpsta vandenyje, pirmiausia smulkiai sutrinama. Didesni kietos medžiagos gabalai sudaužomi plieninėje grūstuvėje ir tik tuomet sutrinami. Nelabai kietos medžiagos sutrinamos porcelianinėje, o labai kietos — agatinėje grūstuvėje.

23 lentelė

Druskų tirpimas vandenyje ir rūgštyse

Vandenyje tirpsta visi	Vandenyje tirpsta tik šarminių metalų druskos		Vandenyje tirpsta tik šarminių ir šarminių žemės metalų druskos
Chloratai	Arsenatai	Oksalatai	Cianidai
Hipochloritai	Arsenitai	Selenitai	Heksaciano-feriatai
Hipofosfitai	Boratai	Silikatai	Heksaciano-feroatai
Manganatai	Citratai	Sulfitai	Hidrokarbonatai
Nitratai	Fosfatai	Tartratai	Hidrosulfitai
Permanganatai	Jodatai	Telūratai	Rodanatai
	Karbonatai	Telūritai	Sulfidai
	Molibdatai	Volframatai	

Vandenyje tirpsta visi	Išskyrus
Acetatai	CH_3COOAg, CH_3COOHg (kai kurios bazinės druskos)
Bromidai	AgBr, AuBr, CuBr, HgBr, $PbBr_2$, $PtBr_2$, TlBr
Chloridai	AgCl, AuCl, Cu_2Cl_2, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$, $PtCl_2$, TlCl (oksichloridai)
Cianatai	AgCNO, $Pb(CNO)_2$
Jodidai	AgJ, CuJ, Hg_2J_2, HgJ_2, PbJ_2, PdJ_2, TlJ
Nitritai	$AgNO_2$
Perchloratai	$KClO_4$
Sulfatai	$(Ba, Ca, Pb, Sr)SO_4$ ir bevandenis $Cr_2(SO_4)_3$
Tiosulfatai	$Ag_2S_2O_3$, BaS_2O_3, PbS_2O_3

Vandenyje tirpsta šarminių metalų druskos	Be to, tirpsta
Chromatai	$(Ca, Cu, Mg, Mn, Zn)CrO_4$ ir $Fe_2(CrO_4)_3$
Fluoridai	AgF, Hg_2F_2

HCl arba HNO_3 netirpsta	$HCl+HNO_3$ netirpsta
AgCl, AgBr, AgCN, AgJ, AuCl, $PtCl_2$, $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$, HgS, SnS_2, CaF_2, SiO_2, dauguma gamtinių silikatų, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, lydytas $PbCrO_4$, kaitinti — Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3, Sb_2O_4, SnO_2, TiO_2	AgBr, AgCl, AgCN, AgJ, $BaSO_4$, $PbSO_4$, $SrSO_4$, CaF_2, lydytas $PbCrO_4$, kaitinti — Al_2O_3, Fe_2O_3, SnO_2, TiO_2 ir dauguma gamtinių silikatų

Analizuojami metalai ir lydiniai sukarpomi, sudaužomi arba sudrožiami į drožles.

Kai tiriamoji medžiaga yra tirpalas su nuosėdomis, skystis atskiriamas nuo nuosėdų. Jis tiesiog analizuojamas, o nuosėdos bandomos ištirpinti žemiau aprašytais būdais.

Patyrimas moko, kad geriau yra tirpalus analizuoti atskirai nuo nuosėdų, nes, sumaišius tirpalus su ištirpintų nuosėdų tirpalais, dažnai vėl susidaro netirpios nuosėdos.

Antrasis tiriamosios medžiagos paruošimo etapas yra jos ištirpinimas. Pirmiausia reikia surasti, kur ji tirpsta. Tam tikslui į mėgintuvėlį beriama truputis kiek galima smulkiau sutrintos medžiagos, apipilama vandeniu ir pašildoma. Jei vandenyje ji neištirpsta, pora lašų filtrato ar centrifugato sausai išgarinama laikrodžio stikle. Kieti likučiai rodo dalinį medžiagos tirpimą.

Aprašytuoju būdu mėginama ištirpinti nedaug medžiagos praskiestoje ir koncentruotoje druskos rūgštyje, o neištirpus — praskiestoje ir koncentruotoje azoto rūgštyje ir, pagaliau, koncentruotų azoto ir druskos rūgščių mišinyje.

Radus tirpiklį, paimama apie 0,05 g medžiagos (pusiau mikroanalizei arba apie 0,5 g makroanalizei), ištirpinama ir analizuojama. Kai medžiaga tik iš dalies tirpsta, tuos jos kiekius ištirpinus, filtruojama ar centrifuguojama. Paskui tirpalas analizuojamas. Kai tirpinama koncentruotose rūgštyse, tai, prieš pradėsiant analizę, tirpalas išgarinamas beveik sausai. kad būtų pašalintas rūgšties perteklius. Po to praskiedžiama vandeniu iki 1 ml (pusiau mikroanalizė) ar iki 5—10 ml (makroanalizė) ir analizuojama.

Kai nepavyksta ištirpinti, netirpioje medžiagoje gali būti:

1. Sulfatų: $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$ ir bevandenis $Cr_2(SO_4)_3$.
2. Sidabro junginių: AgCl, AgBr, AgJ, AgCN ir AgCNS.
3. Oksidų: Sb_2O_3, SnO_2, Al_2O_3, Cr_2O_3, Fe_2O_3 ir SiO_2.
4. Sudėtingų silikatų.
5. Fluoridų: CaF_2, $Na_3[AlF_6]$ ir kiti.
6. Sulfidų: SnS_2, As_2S_3, As_2S_5 ir dvigubieji sulfidai.
7. Kompleksinių cianidų ir lydyto $PbCrO_4$.
8. Laisvų elementų, kaip C, Si, S, B ir kai kurių karbidų.

Netirpios medžiagos suardomos keliais būdais, būtent: virinant koncentruotos sodos tirpale, šildant koncentruotoje sieros rūgštyje, šildant fluoro vandenilio rūgštyje, lydant su natrio ir kalio karbonatų mišiniu, lydant su kalio bei natrio karbonatų ir sieros mišiniu, lydant su kalio hidrosulfatu, kaitinant su kalcio karbonato bei amonio chlorido mišiniu ir lydant su natrio peroksidu. Geriausią ardymo būdą galima parinkti, tik apytikriai žinant netirpios medžiagos sudėtį.

Sulfatai pažįstami kepesių reakcija (žr. 144 psk.).

Halogenidai pažįstami, redukavus cinku (žr. 110 psk.).

Stibio ir alavo oksidai pažįstami iš metalinio žirnelio, gaunamo redukuojant juos ant anglies (žr. 144 psk.).

Geležies, chromo ir aliuminio oksidai, virinami koncentruotame HCl, šiek tiek ištirpsta ir tirpalas su amoniaku sudaro hidroksidų nuosėdų (žr. 36 psk.).

Silikatai pažįstami iš griaučių reakcijos (žr. 143 psk.).

Fluoridai, šildomi su koncentruota sieros rūgštimi, atpalaiduoja aštraus kvapo HF (atsargiai!), išskiriantį silicio rūgšties nuosėdas ant šlapios stiklinės lazdelės (žr. 93 psk.).

Sulfidai pažįstami iš atpalaiduojamo sieros vandenilio, šildant juos su koncentruota druskos rūgštimi ir cinku (žr. 87 psk.).

Cianidai, šildomi su praskiesta sieros rūgštimi, atpalaiduoja HCN (atsargiai!), o kaitinami stikliniame vamzdelyje, atpalaiduoja amoniaką (žr. 84 psk.).

Kai ardomos medžiagos sudėtis visai nežinoma, pasirenkama būdas, suardąs daugiausia netirpių medžiagų. Toksai būdas ir yra lydymas su kalio ir natrio karbonatu.

Lydant su Na_2CO_3 ir K_2CO_3, suardomi sulfatai, sidabro junginiai, silikatai, sulfidai ir švino chromatas. Ardomoji medžiaga (labai smulki!) platininiame, nikeliniame ar porcelianiniame tiglyje sumaišoma su bevandeniu natrio bei kalio karbonatų mišinio 6—8 kartus didesniu kiekiu ir lydoma (15—30 min.), kol lydalas tampa skaidrus. Dar į šiltą lydalą įpilama vandens ir šildoma, kol masė išsileidžia. Tiglio turinys perpilamas į stiklinį indą. Jei nebuvo bario, stroncio ir švino sulfatų, išsileidusi masė ištirpinama druskos rūgštyje, sausai išgarinama, o liekanos ištirpinamos koncentruotoje

druskos rūgštyje. Paskui netirpi silicio rūgštis centrifuguojama ar filtruojama, nugarinama rūgšties perteklius ir analizuojama.

Jei ardomojoje medžiagoje yra bario, stroncio ar švino sulfatų, tiglyje išsileidusi masė nufiltruojama ir gerai perplaunama vandeniu. Tokiu būdu atskiriami pasidarę netirpūs vandenyje bario ir kiti karbonatai nuo tirpalan patekusių sulfato jonų. Nuosėdos ištirpinamos druskos rūgštyje ir analizuojamos. Filtratas parūgštinamas druskos rūgštimi, sausai išgarinamas; liekanos ištirpinamos druskos rūgštyje, atskiriama silicio rūgštis, ir gautasis tirpalas atskirai analizuojama.

Jei medžiagoje yra sidabro junginių, daroma taip, kaip esant sulfatų, tik tirpinama ne druskos, o azoto rūgštyje.

Suprantama, kad, lydant nikeliniame tiglyje, medžiaga užteršiama nikelio jonais, o lydant porcelianiniame tiglyje, užteršiama aliuminio, silicio, kalcio ir kalio junginiais. Tik platininis tiglis praktiškai neužteršia lydomosios medžiagos.

Lydant su Na_2CO_3, K_2CO_3 ir S, suardoma alavo ir stibio oksidai. Ardomoji medžiaga porcelianiniame tiglyje sumaišoma su 1 dalimi smulkios sieros ir 3 dalimis natrio bei kalio karbonatų mišinio ir ant viršaus užpilama to paties mišinio. Atsargiai kaitinama apie 30 minučių taip, kad siera nesublimuotų. Ataušusi masė ekstrahuojama karštu vandeniu ir pagaliau nufiltruojama. Į filtratą patenka alavo ir stibio tiodruskų:

$$2SnO_2+2Na_2CO_3+9S \rightarrow 2Na_2SnS_3+2CO_2+3SO_2.$$

Parūgštinus filtratą druskos rūgštimi, nusėda sulfidai:

$$Na_2SnS_3+2HCl \rightarrow SnS_2+2NaCl+H_2S.$$

Sulfidai nufiltruojami ir analizuojami. Su sulfidais čia gali nusėsti ir silicio rūgštis.

Virinant sodos tirpale, suardomi bario, stroncio (kalcio) ir švino sulfatai. Nuosėdos apipilamos koncentruotu sodos tirpalu, pavirinamos 10 minučių, ir tirpalas nupilamas. Tokia operacija su naujais sodos tirpalais pakartojama dar 2 kartu. Sulfatai čia pavirsta rūgštyse tirpstančiais karbonatais (žr. 19 psk.):

$$BaSO_4+Na_2CO_3 \rightarrow BaCO_3+Na_2SO_4.$$

Nuosėdos nufiltruojamos ir gerai perplaunamos vandeniu, kad neliktų sulfato jonų. Likusios nuosėdos ištirpinamos azoto rūgštyje ir analizuojamos.

Lydant su Na_2O_2, suyra bevandenis chromo sulfatas, aliuminio, chromo, alavo oksidai, sulfidai, o anglis, boras, siera ir silicis virsta tirpiais junginiais. Į nikelinį tiglį įdedama apie 10 kartų daugiau natrio peroksido, negu ardomos medžiagos, ir atsargiai sulydoma. Po to dedama ardomoji medžiaga ir lydoma (3—15 min.), kol lydalas tampa skaidrus. Ataušęs tiglis porcelianinėje lėkštelėje užpilamas 15 ml vandens. Po 10 minučių tiglis išplaunamas 5 ml vandens ir išimamas iš tirpalo, kuris atsargiai neutralizuojamas druskos rūgštimi. Paskui įpilama 5 ml koncentruotos druskos rūgšties, pašildoma ant vandens vonios ir neištirpusios nuosėdos nufiltruojamos. Tos nuosėdos pavirinamos su koncentruota druskos rūgštimi ir nufiltruojamos. Analizuojami abu sujungti filtratai.

Lydant su $KHSO_4$, suardomi geležies, chromo bei aliuminio oksidai, fluoridai ir cianidai. Porcelianiniame ar kvarciniame tiglyje atsargiai lydoma 2—3 g $KHSO_4$, kol nustoja lėkti vanduo. Tuomet po truputį sudedama ardomoji medžiaga, ir uždengtas tiglis kaitinamas 20 minučių taip, kad jo dugnas raudonuotų:

$$2KHSO_4 \rightarrow K_2S_2O_7 + H_2O, \quad K_2S_2O_7 \rightarrow SO_3 + K_2SO_4,$$
$$Al_2O_3 + 3SO_3 \rightarrow Al_2(SO_4)_3.$$

Ataušus tigliui, sulydyta masė iškrapštoma iš jo, gerai sutrinama, apipilama šaltu vandeniu ir palaukiama bent valandą. Neištirpusios nuosėdos nudekantuojamos ir virinamos koncentruotoje druskos rūgštyje, papildant nugaravusią rūgštį. Vandeninis ir druskos rūgšties tirpalai sujungiami ir analizuojami.

Kaitinant su $CaCO_3$ ir NH_4Cl, suardomi silikatai (ieškant juose šarminių metalų). Ardomoji medžiaga platiniame ar nikeliniame tiglyje sumaišoma su 1 dalimi amonio chlorido ir 6 dalimis kalcio karbonato. Iš pradžių mišinys kaitinamas atsargiai, bet, kai nustoja atsipalaiduoti amonio chlorido dūmai, smarkiai pakaitinamas. Sukepusi (nesusilydžiusi) masė ekstrahuojama vandeniu ir neištirpusios dalys nufiltruojamos. Filtrate amonio sulfidu atskiriamas nikelis, o kalcis — amoniaku bei amonio karbonatu. Po to ieškoma šarminių metalų.

Šildant su koncentruotu H_2SO_4, suardoma kompleksiniai cianidai ir fluoridai:

$$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 18H_2SO_4 + 18H_2O \rightarrow 18CO + 3FeSO_4 + 2Fe_2(SO_4)_3 + 9(NH_4)_2SO_4.$$

Sieros rūgšties veikimas panašus į kalio hidrosulfato veikimą. Ardomoji medžiaga apipilama koncentruota sieros rūgštimi ir pavirinama. Kai atausta, atsargiai praskiedžiama vandeniu, perfiltruojama, ir filtratas analizuojama.

Šildant su HF, suardomi silikatai ir pašalinamas silicio dioksidas. Ardomoji medžiaga platininiame tiglyje apipilama 1 ml fluoro vandenilio rūgšties, įlašinama du lašu koncentruotos sieros rūgšties ir beveik sausai išgarinama (trauka!). Po to dar du kartu pridedama po kelis lašus fluoro vandenilio rūgšties ir beveik sausai išgarinama. Silicis čia išlekia kaip silicio fluoridas. Beveik sausos liekanos ištirpinamos druskos rūgštyje ir analizuojamos.

147. TRUKDANČIŲ MEDŽIAGŲ PAŠALINIMAS

Analizuojamame tirpale esantieji boratai, fluoridai, fosfatai, kompleksiniai cianidai, organiniai junginiai ir silikatai dažnai trukdo nusėsti kai kuriems metalų jonams netirpių junginių pavidalu, nes susidaro įvairūs kompleksai. Tas reiškinys ypač svarbus atsakingose analizėse, todėl tos medžiagos turi būti pašalintos tam tikru analizės eigos metu.

Analizuojant nesudėtingas medžiagas ir ypač tokias, kuriose trukdančių medžiagų tėra palyginti nedaug, pavyksta rasti visas sudedamąsias dalis ir neatskyrus trukdančių medžiagų.

Iš trukdančių medžiagų dažniausiai pasitaiko fosfatai ir organinės medžiagos, todėl reikia kreipti į jas ypatingą dėmesį, o kitas medžiagas tenka šalinti tik retais atvejais.

Boro rūgštis pašalinama, pavertus ją lakiu alkoholio esteriu (žr. 92 psk.). Būdas netobulas, bet likusieji nedideli boro rūgšties kiekiai mažai tetrukdo analizei, ypač esant didesnei amonio chlorido koncentracijai.

Fluoridai ir kompleksiniai cianidai pašalinami, garinant tiriamąją medžiagą platininiame tiglyje su koncentruota sieros rūgštimi arba lydant su kalio hidrosulfatu (žr. 146 psk.).

Silicio rūgštis (suardžius silikatus) pašalinama, 2 kartus sausai garinant su koncentruota druskos rūgštimi.

Fosforo rūgštis. Kai tiriamajame tirpale esti fosfatų, III grupės katijonų nebegalima atskirti nuo I ir II grupių, nes, dedant amonio ar natrio sulfido, t. y. šarminant tirpalą, susidaro netirpūs II grupės ir magnio fosfatai, nusėdantieji drauge su III grupės sulfidais. Todėl, atskyrus V ir IV grupes, likusiame tirpale reikia patikrinti PO_4^{3-} buvimą. Tam tikslui truputis tirpalo (2—20 lašų) išgarinama beveik sausai, įpilama 0,1—2 ml koncentruotos azoto rūgšties ir vėl beveik sausai išgarinama (suardoma HCl). Liekanos ištirpinamos praskiestoje azoto rūgštyje, perpilamos į mėgintuvėlį, ir pridedama amonio molibdato tirpalo (žr. 94 psk.). Geltonos nuosėdos (susidariusios kartais tik po 10 minučių) rodo esant fosfatų.

Fosfatui pašalinti žinoma keletas būdų, būtent: amonio acetatu, alavo rūgštimi, cirkonio ir bismuto druskomis.

Fosfato pašalinimas amonio acetatu. Kadangi šiuo metodu dirbant dedama geležies druskos, tiriamojoje medžiagoje pirma reikia rasti esančią geležį. Tam tikslui į mažą tirpalo dalį įpilama truputis koncentruotos azoto rūgšties. Išgarinama beveik sausai, o liekanos ištirpinama vandenyje ir atliekama Berlyno mėlynojo reakcija (žr. 36 psk.).

Atlikus geležies reakciją, tiriamasis tirpalas (III, II ir I grupės) garinamas ir pavirinamas, kad pasišalintų sieros vandenilis. Paskui įpilama pakankamas kiekis H_2O_2 geležiai oksiduoti, silpnai pašarminama amoniaku ir lašinama HCl, kol ištirpsta nuosėdos. Į silpnai rūgštų tirpalą pridedama 0,25 g kieto amonio acetato. Jei tirpalas paraudonuoja, jame yra daugiau geležies, negu reikia sujungti fosfatui į $FePO_4$. Tirpalui neparaudonavus, lašinama geležies trichlorido tirpalo, kol paraudonuoja. Po to įpilama vandens ir pašildoma iki virimo. Išsiskyrusios nuosėdos centrifuguojamos, ir centrifugatas analizuojamas (III, II ir I grupių katijonai).

Nuosėdose esti aliuminio, chromo ir geležies fosfatų. Aliuminiui ir chromui rasti nuosėdos perplaunamos vandeniu, ištirpinamos keliuose lašuose šiltos 2 n druskos rūgšties, paskui į jas lašinama 25% NaOH iki šarminės reakcijos, pridedama 5 lašai šarmų pertekliaus bei 5 lašai 3% vandenilio peroksido ir pašildoma porą minučių. Į tirpalą patenka chromatas ir aliumi-

natas, o geležies fosfatas ir hidroksidas lieka nuosėdose. Paskui centrifuguojama ir centrifugate ieškoma CrO_4^{2-} ir aliuminio (žr. 54 psk.).

Fosfato pašalinimas alavo rūgštimi pagrįstas tuo, kad ši adsorbuoja fosfato jonus. Alavo rūgštis susidaro hidrolizuojantis alavo tetrachloridui. Reagentas paruošiamas, ištirpinant 1 g $SnCl_4 \cdot 3H_2O$ 1 ml vandens.

Virinant iš tiriamojo tirpalo pašalinama H_2S, įlašinama 2—3 lašai $(NH_4)_2HPO_4$ tirpalo fosfato kiekiui padidinti ir lašinama amoniako, kol susidariusios nuosėdos pradeda tirpti. Po to pridedama 2 lašai koncentruoto HCl ir praskiedžiama vandeniu iki 2 ml. Tuomet tirpalas pašildomas iki virimo ir maišant įlašinama 3—4 lašai reagento. Nuosėdos centrifuguojamos, ir centrifugato laše patikrinama aukščiau aprašytuoju būdu, ar fosfatas visai pašalintas. Radus jo, nusodinimas pakartojamas. Alavo perteklius iš centrifugato pašalinamas sieros vandeniliu (žr. 81 psk.). Alavo disulfido nuosėdos nucentrifuguojamos, centrifugatas sukoncentruojamas iki 1 ml ir ieškoma III, II ir I grupės jonų taip, kaip 55 psk. aprašyta.

Fosfato pašalinimas cirkonio druskomis pagrįstas $Zr(HPO_4)_2$ netirpumu 0,3 n druskos rūgštyje.

Iš tiriamojo tirpalo pašalinama H_2S, pridedama truputėlis kieto amonio chlorido, 10—15 lašų $Zr(NO_3)_4$ tirpalo ir pašarminama amoniaku (patikrinama lakmusu). Tirpalas pašildomas 5 minutes vandens vonioje, parūgštinamas 2 n HCl ir įpilama HCl perteklius (apie dešimtadalį tirpalo tūrio). Po to vėl šildoma vonioje, kad ištirptų III grupės hidroksidai. Nuosėdose lieka $Zr(HPO_4)_2$ ir H_2ZrO_3. Nuosėdos nucentrifuguojamos, ir keliuose centrifugato lašuose aukščiau aprašytuoju būdu patikrinama, ar visai pašalintas fosfatas. Radus jo, nusodinimas pakartojamas. Centrifugate ieškoma III, II ir I grupės jonų, kaip 55 psk. aprašyta.

Dalis cirkonio gali likti centrifugate ir analizės eigoje patekti prie aliuminio.

Fosfato pašalinimas bismuto druskomis pagrįstas $BiPO_4$ netirpumu 0,5 n azoto rūgštyje. Kadangi bismuto fosfatas tirpsta druskos rūgštyje, pastaroji turi būti pašalinta.

Tiriamasis tirpalas nugarinamas iki kelių lašų, įlašinama 5 lašai koncentruotos azoto rūgšties ir beveik sausai išgarinama.

Po to pridedama dar keli lašai koncentruotos azoto rūgšties ir dar kartą garinama. Šitai atlikus, įlašinama keli lašai vandens, perpilama į kūginį mėgintuvėlį ir praskiedžiama iki 2 ml. Tirpalas neutralizuojamas amoniaku (patikrinama lakmusu) ir maišant lašinama azoto rūgšties, kol nuo paskutinio pridėto lašo tampa rūgštus. Po to pridedama dar tiek azoto rūgšties, kad tirpale būtų 0,5 n HNO_3. Praskiedus iki 3 ml, skystis sušildomas ir lašinama 0,1 M $Bi(NO_3)_3$ tirpalo porcijomis po 5 lašus, kol nebesidaro fosfato nuosėdų. Pridėjus nedidelį bismuto nitrato perteklių, pašildoma kelias minutes ir centrifuguojama. Centrifugate aukščiau aprašytuoju būdu patikrinama, ar pilnai pašalintas fosfatas. Radus jo, nusodinimas pakartojamas.

Iš centrifugato pašalinamas bismuto perteklius sieros vandeniliu (žr. 68 psk.). Po to pašalinamas sieros vandenilis, nugarinant iki 1 ml, ir ieškoma III, II ir I grupės jonų (žr. 55 psk.).

Organinių junginių radimas. Maža tiriamojo tirpalo dalis sausai išgarinama. Jei begarinant išsiskiria siera, ji nufiltruojama. Sausos liekanos perkeliamos į vamzdelį ir kaitinamos. Esant organinių junginių, lieka juodos prisvilusios medžiagos ir sklinda svilėsių kvapas.

Oksalo rūgštis taip nerandama, bet ji taip pat trukdo analizės eigai. Jai rasti nedaug tirpalo nugarinama, pašarminama sodos tirpalu, kelias minutes pavirinama, papildant nugaravusį vandenį, ir centrifuguojama. Centrifugatas parūgštinamas koncentruota acto rūgštimi ir sukoncentruojamas. Jei išsiskiria nuosėdų, centrifuguojama. Tirpalas silpnai parūgštinamas acto rūgštimi, ir įlašinama pora lašų kalcio nitrato tirpalo. Jei yra oksalo rūgšties (ir nuo HF!), išsiskiria baltų CaC_2O_4 nuosėdų.

Oksalo rūgšties buvimui patikrinti skystis su nuosėdomis šiek tiek sukoncentruojamas, ataušinamas ir centrifuguojamas. Nuosėdos apipilamos praskiesta sieros rūgštimi, sušildomos, ir į jas lašinama labai praskiesto kalio permanganato tirpalo. Jei yra oksalato, permanganato spalva pradingsta:

$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O.$$

Organinių junginių pašalinimas. Atskyrus V ir IV grupes, tirpalas sausai išgarinamas, įlašinama keli lašai koncentruotos sieros rūgšties ir kaitinama, kol ima lėkti sieros rūgšties garai.

Paskui ataušinama, pridedama keli lašai koncentruotos azoto rūgšties ir vėl kaitinama, kol ima lėkti sieros rūgšties balti garai. Vis pridedant koncentruotos azoto arba koncentruotos sieros rūgšties, kaitinama, kol tirpalas nuskaidrės. Tuomet jis ataušinamas, praskiedžiamas vandeniu, pripilama trigubas alkoholio kiekis ir centrifuguojama. Centrifugate esti visi jonai, išskyrus $BaSO_4$, $SrSO_4$ ir $CaSO_4$. Jis analizuojamas įprastine tvarka, o nuosėdos perplaunamos 6 n sieros rūgštimi, praskiesta trigubu alkoholio kiekiu. Perplautos nuosėdos perkeliamos į lėkštelę, įpilama 2 ml 3 n sodos tirpalo, uždengiama laikrodžio stiklu ir šildoma kelias minutes ant vandens vonios. Paskui centrifuguojama, ir centrifugatas išpilamas lauk. Likusios nuosėdos dar du kartu apipilamos sodos tirpalu, šildomos ir centrifuguojamos. Tokiu būdu sulfatai virsta karbonatais, kurie ištirpinami keliuose lašuose azoto rūgšties, centrifuguojami, ir centrifugate ieškoma Ca, Ba ir Sr (žr. 33 psk.).

148. MEDŽIAGOS PARUOŠIMAS ANIJONŲ ANALIZEI

Anijonų analizė gerai pavyksta tik tada, kai analizuojami neutralūs šarminių metalų druskų tirpalai. Todėl, ruošiant medžiagą anijonų analizei, reikia suardyti ne tik netirpios druskos, bet ir pašalinti beveik visi katijonai. Žinoma, jei analizuojamoji medžiaga yra tirpios šarminių metalų druskos, analizei jos nereikia ruošti.

Netirpios medžiagos suardomos ir metalų jonai pašalinami, virinant tiriamąją medžiagą sodos tirpale (žr. 19 psk.). Be to, medžiagos paruošimas anijonų analizei, lygiai kaip ir pati analizė, atliekama tik po katijonų analizės, kurios metu paaiškėja daugelio anijonų buvimas ar nebuvimas. Pvz., katijonų analizėje neradus Cr, Mn ir As, nebus medžiagoje chromato, permanganato, arsenato ir arsenito. Antra vertus, prieš atskiriant III katijonų grupę, turi būti surasti ir atskirti trukdantieji anijonai, kaip citratas, oksalatas, fosfatas ir tartratas, kurių buvimas ar nebuvimas paaiškėja katijonų analizėje.

Medžiagos tirpumas taip pat daug pasako apie kai kurių anijonų nebuvimą. Jei katijonų analizėje rastas baris, stroncis ar švinas, o medžiaga ištirpsta vandenyje ar praskiestoje rūgštyje, tai joje negali būti sulfato, o jei buvo rastas sidabras, tai nebus chlorido ir t. t.

Jei katijonų analizė parodė, kad tiriamojoje medžiagoje yra sunkiųjų metalų, joje ieškoma karbonato ir tik po to ji paruošiama anijonų analizei, virinant sodos tirpale.

Analizuojamoji kieta medžiaga pirmiausia sutrinama kiek galima smulkiau ir apie 0,1 g jos miltelių (pusiau mikroanalizė) įberiama į tiglį ar stiklinę. Paskui pridedama apie 0,5 g bevandenės sodos, apipilama 2,5—3 ml vandens, maišoma stikline lazdele ir virinama bent 5 minutes, vis papildant nugaravusį vandenį. Po to nuosėdos centrifuguojamos ir atskiriamos nuo tirpalo.

Analizuojant tirpalą (kartu su nuosėdomis), paimama apie 30 jo lašų, pašarminama 3·n sodos tirpalu, įlašinama dar 30 lašų to paties sodos tirpalo ir virinama bei centrifuguojama (kaip analizuojant kietą medžiagą).

Į tirpalą čia patenka visų anijonų natrio druskos, o į nuosėdas — metalų karbonatai, baziniai karbonatai ir hidroksidai:

$$BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow BaCO_3 + Na_2SO_4;$$
$$2CuSO_4 + 2Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow (CuOH)_2CO_3 + 2Na_2SO_4 + CO_2;$$
$$2AlCl_3 + 3Na_2CO_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 6NaCl + 3CO_2.$$

Pažymėtina, kad kai kurie fosfatai, fluoridai, sulfidai ir halogenidai gali nesuirti sodos tirpale ir patekti į nuosėdas. Todėl tų anijonų neradus tirpale, ieškotina nuosėdose.

Prieš analizuojant paruoštą anijonų tirpalą, reikia tiksliai neutralizuoti sodos perteklių. Nedaug tirpalo neutralizuojama azoto ar sieros rūgštimi ir ieškoma acto rūgšties, o visa likusi dalis neutralizuojama acto rūgštimi ir joje ieškoma visų kitų anijonų.

Neutralizuoti reikia labai atsargiai ir tiksliai, nes, pridėjus per daug rūgšties, gali suirti ar išlėkti kai kurie anijonai (S^{2-}, NO_2^-). Be to, virinant su soda, į tirpalą patenka dalis kai kurių katijonų, ypač vario ir aliuminio, kurie išsiskiria neutraliame tirpale, pvz.:

$$NaAlO_2 + CH_3COOH + H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + CH_3COONa.$$

Neutralizuojant išsiskyrusios nuosėdos nucentrifuguojamos ir išmetamos lauk.

Kai paruoštame tirpale nerandama Br^-, F^-, J^-, PO_4^{3-} ar S^{2-}, jų ieškoma nuosėdose, gautose virinant su soda.

a) Dalis tų nuosėdų šildoma su keliais lašais pusiau praskiestos azoto rūgšties. Jei lieka neištirpusių dalių, centrifuguojama, perplaunama vandeniu ir nuosėdose ieškoma Br^- ir J^-, suardžius AgBr ir AgJ cinku ir sieros rūgštimi (žr. 110 psk.). Centrifugate ieškoma PO^{3-}, kaip aprašyta 147 psk.

b) Kitoje nuosėdų dalyje ieškoma S^{2-} praskiestos sieros rūgšties ir cinko reakcija (žr. 87 psk.).

c) Likusi nuosėdų dalis išdžiovinama ir ieškoma F^- silicio fluorido susidarymo reakcija (žr. 93 psk.). Nesant borato, ši reakcija atliekama pradinėje tiriamojoje medžiagoje.

X. SISTEMINĖ KATIJONŲ ANALIZĖ

149. SULFIDINIS KATIJONŲ METODAS

Kokybinėje analizėje dažniausiai dirbama su Ag, Al, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, NH_4, Ni, Pb, Sb, Sn, Sr ir Zn junginiais, kurių tirpaluose esti atitinkamų katijonų. Šie katijonai suskirstomi į grupes ir randami sulfidiniu arba rūgščių-šarmų metodais. Sulfidinis metodas yra tikslesnis ir tobulesnis, negu rūgščių-šarmų (žr. 157 psk.). Tačiau sieros vandenilio nuodingumas bei biaurus kvapas verčia mažiau atsakingose analizėse naudotis rūgščių-šarmų metodu.

Kai kartu su įprastiniais jonais esti ir retųjų metalų jonų, analizė darosi labai sudėtinga. Jei retųjų elementų esti nedaug (Be, Mo, Ti, V, W), galima analizuoti sulfidiniu metodu. Kai tiriamojoje medžiagoje esti daug retųjų elementų, katijonai suskirstomi net į XIII grupių (žr. 156 psk.).

Sulfidinis katijonų metodas paremtas nevienodu metalų sulfidų tirpumu vandenyje, rūgštyse ir natrio ar amonio sulfidų tirpaluose. Patys metalų sulfidai gaunami, veikiant metalų druskų tirpalus sieros vandeniliu ar natrio bei amonio sulfidais. Šių reagentų atžvilgiu visi metalai skirstomi į penkias analizines grupes, būtent: V grupės metalų sulfidai netirpsta praskiestose rūgštyse, bet tirpsta natrio sulfido tirpaluose; IV grupės metalų sulfidai netirpsta praskiestose rūgštyse ir natrio sulfido tirpaluose; III grupės metalų sulfidai netirpsta vandenyje, bet tirpsta praskiestose rūgštyse; II ir I grupių metalų sulfidai tirpsta vandenyje ir praskiestose rūgštyse. Pastarosios dvi grupės skiriasi

karbonatų tirpumu, būtent: II grupės metalų karbonatai netirpsta vandenyje, o I grupės — tirpsta.

Be to, III ir IV grupės dar skirstomos į pogrupius: aliuminio pogrupio metalų hidroksidai netirpsta amoniako ir amonio druskų tirpaluose, o mangano pogrupio — tirpsta; sidabro pogrupio metalų chloridai netirpsta vandenyje, o vario pogrupio — tirpsta. Metalų sulfidinio grupavimo schema pateikiama 24 lent. Įprastinėje analizėje svarbesnių jonų grupės ir pogrupiai atskiriami vieni nuo kitų 25 lent. parodyta tvarka. Pateiktosios analizavimo schemos pritaikytos pusiau mikrometodui. Dirbant makrometodu, nurodyti reagentų lašų kiekiai pakeičiami mililitrų kiekiais, o centrifugavimas — filtravimu.

24 lentelė

Sulfidinis metalų grupavimas

Grupė	Grupinis reagentas	Pogrupis	Jonai
I	—	—	K^+, Na^+ NH_4^+, Mg^{2+} (Li^+, Rb^+, Cs^+)
II	$(NH_4)_2CO_3$	—	Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}
III	$(NH_4)_2S$	Aliuminio	Al^{3+}, Cr^{3+} (Ti^{4+}, Be^{2+}, Zr^{4+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}, La^{3+}, lantanoidai)
		Mangano	Fe^{2+}, Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+} (V^{5+}, UO_2^{2+}, In^{3+}, Ga^{3+})
IV	H_2S rūgščioje terpėje	Sidabro	Ag^+, Hg_2^{2+}, Pb^{2+} (Au^+, Tl^+, Cu^+)
		Vario	Cu^{2+}, Cd^{2+}, Bi^{3+}, Sn^{2+} (Pd^{2+}, Rh^{3+}, Ru^{3+}, Os^{8+}, Hg^{2+}, Pb^{2+})
V	Na_2S	—	As^{3+}, As^{5+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}, Sn^{4+}, Hg^{2+} (Mo^{6+}, W^{6+}, Ir^{4+}, Pt^{4+}, Os^{4+}, Se^{4+}, Te^{4+}, Ge^{4+})

25 lentelė

Grupių atskyrimo tvarka

IV grupės sidabro pogrupis	IV grupės vario pogrupis	V grupė	III grupė	II grupė	I grupė
Ag^+	Cu^{2+}	As^{3+}, Sb^{5+}	Al^{3+}, Fe^{3+}	Ba^{2+}	K^+
Hg_2^{2+}	Cd^{2+}	As^{5+}, Sn^{4+}	Co^{2+}, Mn^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Pb^{2+}	Bi^{3+}	Sb^{3+}, Hg^{2+}	Cr^{3+}, Ni^{2+}	Sr^{2+}	Na^+
	(Pb^{2+})		Fe^{2+}, Zn^{2+}		NH_4^+

Tiriamoji medžiaga paruošiama analizei ir ištirpinama kaip 83, 145 ar 146 psk. aprašyta. Prieš pradėsiant analizę, tiriamajame tirpale pirmiausia ieškoma Fe^{2+}, Fe^{3+} ir NH_4^+ (žr. 83 psk.), nes šie jonai pakinta analizės eigoje.

26 lentelė

Sidabro pogrupio atskyrimas ir analizė

[25 lašus tiriamojo tirpalo lašinama 6 n HCl, kol pilnai išsiskiria nuosėdos, ir centrifuguojama.	
Nuosėdos: AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$. Plaunama 1 n HCl, įlašinama 5 lašai vandens, pavirinama ir centrifuguojama.	Tirpalas: V, IV, III, II, I grupės. Tiriama, kaip 27 ar 28 lent. aprašyta.

Tirpalas: $PbCl_2$. Atliekamos $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4, ditizono reakcijos (žr. 57 psk.).	Nuosėdos: AgCl, Hg_2Cl_2. Užlašinama 4 lašai koncentruoto amoniako, maišoma, centrifuguojama.	
	Tirpalas: $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Parūgštinus HNO_3, išsiskiria baltas AgCl.	Nuosėdos: $NH_2HgCl+Hg(Ag)$. Juodos nuosėdos perplaunamos vandeniu, įlašinama 3 lašai koncentruoto HCl, 1 lašas koncentruoto HNO_3, šildoma 8 min. verdančioje vonioje, praskiedžiama vandeniu ir atliekamos $SnCl_2$ ir difenilkarbazido reakcijos (žr. 58 psk.).

151. VARIO POGRUPIS IR PENKTOJI KATIJONŲ GRUPĖ

Švinas priskiriamas sidabro pogrupiui, bet dalis jo visada patenka į vario pogrupį dėl nemažo $PbCl_2$ tirpumo. Vario pogrupis ir V grupė atskiriami nuo pirmųjų trijų grupių kaip netirpūs sulfidai. Veikiant tuos sulfidus šarminiu natrio sulfido tirpalu ar amonio polisulfidu, atskiriamas vario pogrupis nuo V grupės. Tiedu reagentai skirtingai veikia SnS ir HgS. Amonio polisulfidas oksiduoja alavą iki tirpios Sn (4) tiodruskos, o šarminis Na_2S jo neoksiduoja ir neištirpdo. Todėl, šarminiu natrio sulfidu atskiriant vario pogrupį nuo V grupės, reikia prieš tai oksiduoti Sn (2) vandenilio peroksidu. Atskiriant amonio polisulfidu, nereikia alavo oksiduoti, bet čia HgS nesudaro tiodruskos, neištirpsta ir lieka prie vario pogrupio sulfidų. Dėl

suminėtų priežasčių vario pogrupį atskirti nuo V grupės ir analizuoti galima dviem variantais, aprašytais 27 ir 28 lentelėse.

27 lentelė

Vario pogrupio ir V katijonų grupės atskyrimas ir analizė. I variantas

Į sidabro, švino ir gyvsidabrio chloridų centrifugatą (žr. 26 lent.) įlašinama 3 lašai 3% H_2O_2, šildoma kelias minutes (Sn^{2+} oksiduoti), neutralizuojama koncentruotu NH_3, įpilama 0,2 turimo tirpalo tūrio 2 n HCl, vėl sušildoma, 5 min. leidžiama H_2S, praskiedžiama lygiu tūriu šalto vandens, dar 2 min. leidžiama H_2S, centrifuguojama, nuosėdos plaunamos vandeniu su NH_4Cl.

Tirpalas: III, II, I grupės. Tiriama, kaip 152 psk. aprašyta.	Nuosėdos: IV ir V grupių sulfidai. Įlašinama 10 lašų šarminio Na_2S tirpalo, silpnai pašildoma, įlašinama 10 lašų vandens, centrifuguojama. Centrifugatas (a) nupilamas. Nuosėdos pakartotinai veikiamos šarminiu Na_2S. Centrifuguojama (b). Abu centrifugatai (a ir b) sujungiami.

Nuosėdos: CdS, CuS, Bi_2S_3, PbS. Plaunama vandeniu su NH_4Cl, ištirpinama HNO_3. Į nitratų tirpalą įlašinama 2 lašai koncentruoto H_2SO_4, garinama iki baltų dūmų, ataušinama, pridedama 3 lašai vandens, centrifuguojama, plaunama 5 lašais vandens, tirpalai sujungiami.

Tirpalas: As, Hg, Sb, Sn tiodruskos. Maišoma, parūgštinama koncentruota acto rūgštimi, pašildoma, centrifuguojama. Centrifugatas išpilamas lauk, o nuosėdos plaunamos vandeniu su amonio chloridu. Tirpinant nuosėdas HCl, atskiriama Sb ir Sn nuo As ir Hg ir analizuojama kaip (a) nuosėdos, 81 psk.

Nuosėdos: $PbSO_4$. Lašinama 5 lašai amonio acetato, sušildoma. Atskirose tirpalo dalyse randamas švinas chromato ir sulfato reakcijomis (žr. 57 psk.).	Tirpalas: Bi^{3+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}. Pašarminama konc. NH_3, centrifuguojama, plaunama 2 lašais 2 n NH_3, tirpalai sujungiami.	
	Nuosėdos: $BiOH \cdot SO_4$. Ištirpinama 6 n HCl. Stanito ir cinchonino reakcijomis (žr. 63 psk.) randamas bismutas.	Tirpalas: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ ir $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$. Du lašai tirpalo parūgštinama CH_3COOH ir heksaciano-feroatu randamas Cu (žr. 61 psk.). Variui atskirti likęs tirpalas silpnai parūgštinamas, leidžiama H_2S,

centrifuguojama CuS, centrifugatas praskiedžiamas ir vėl leidžiama H_2S. Jei yra kadmio, susidaro geltonos CdS nuosėdos.

Sidabro, gyvsidabrio ir švino chloridų centrifugatas (žr. 26 lent.) neutralizuojamas koncentruotu NH_3, pripilama 0,2 turimo tirpalo tūrio 2 n HCl, sušildoma, 3 min. leidžiama H_2S, pridedama antra tiek vandens, vėl leidžiama 2 min. H_2S, centrifuguojama.

Tirpalas: III, II, I grupės. Tiriama, kaip 152 psk. aprašyta.	Nuosėdos: vario pogrupio ir V grupės sulfidai. Perplaunama 10 lašų karšto vandens su 2 lašais 4 n NH_4Cl. Įlašinama 15 lašų $(NH_4)_2S_2$, sumaišoma, šildoma 5 min. iki 60°, centrifuguojama, nuosėdos apipilamos 0,5 ml $(NH_4)_2S_2$, maišoma, šildoma, centrifuguojama, centrifugatai sujungiami.

Nuosėdos: HgS, CuS, CdS, PbS, Bi_2S_3. Perplaunama karštu 1 n NH_4NO_3, įlašinama 10 lašų 3 n HNO_3, šildoma 5 min., centrifuguojama, pakartotinai veikiama HNO_3, ir centrifugatai sujungiama.		Tirpalas: AsS_4^{3-}, SbS_4^{3-}, SnS_3^{2-}. Maišoma, silpnai parūgštinama HCl, centrifuguojama, ir skystis išpilama lauk. Į As, Sb ir Sn sulfidų nuosėdas dedama 5 lašai koncentruoto HCl, šildoma, centrifuguojama; nuosėdos plaunamos mišiniu 2 lašų vandens ir 3 lašų koncentruoto HCl; tirpalai sujungiami.
Tirpalas: Bi, Cd ir Cu nitratai. Toliau analizuojama, kaip 27 lent. aprašyta.	Nuosėdos: HgS. Lašinama 1 lašas koncentruoto HNO_3 ir 3 lašai koncentruoto HCl, šildoma 10 min. ir randama Hg, kaip 81 psk. aprašyta.	

Nuosėdos: As_2S_5. Plaunama 2 lašais vandens ir šildoma su 2 lašais koncentruoto HNO_3, įlašinama 2 lašai vandens, ir amonio molibdatu ar magnio druskomis surandamas arsenatas, kaip 71 psk. aprašyta.	Tirpalas: $[SbCl_6]^{3-}$, $[SnCl_6]^{2-}$. Virinama kelias minutes, kad išlėktų H_2S. 3 lašai tirpalo sušildoma, ir lašinama H_2S vanduo. Esant Sb ir Sn, iš pradžių skiriasi oranžinis Sb_2S_3, o paskui geltonas SnS_2. Stibį galima rasti rodamino reakcija (žr. 72 psk.). Alavui rasti Fe viela dedama į 3 lašus tirpalo, šildoma 3 min. ir atliekamos $HgCl_2$ ir kakotelino reakcijos (žr. 73 psk.).

152. TREČIOJI KATIJONŲ GRUPĖ

Vario pogrupio ir V grupės sulfidų filtrate (žr. 27 ar 28 lent.) lieka AsO_4^{3-}, kurį norint pašalinti, tirpalas nugarinamas iki 1,5 ml, įpilama 1 ml koncentruoto HCl, sušildoma, leidžiama

Trečiosios katijonų grupės atskyrimas ir analizė

Paruoštasis tirpalas praskiedžiamas iki 2 ml, neutralizuojamas 6 n amoniaku, įlašinama 2 lašai 4 n NH_4Cl, šildoma 3 min., pridedama 2 lašai koncentruoto NH_3, leidžiama 2 min. H_2S ir centrifuguojama.

Nuosėdos: $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, CoS, Fes, MnS, NiS, ZnS. Pilama 1 ml 2 n HCl, maišoma, kol dingsta H_2S kvapas, centrifuguojama.

Tirpalas: II ir I grupės. Parūgštinama acto rūgštimi, nugarinama iki pusės, centrifuguojama, plaunama sieros nuosėdos 10 lašų vandens su 1 lašu 4 n NH_4Cl. Tirpalai sujungiami ir analizuojami, kaip 153 psk. aprašyta.

Nuosėdos: CoS, NiS. Plaunama 10 lašų karšto vandens su lašu NH_4Cl. Į nuosėdas įlašinama keli lašai 6 n HCl ir 6% H_2O_2. Po to šildoma, kol suirsta H_2O_2, ir centrifuguojama. Tirpale surandamas Ni dimetilglioksimo reakcija (žr. 40 psk.), o Co randamas NH_4SCN, KNO_2 ar nitrozonaftolio reakcijomis (žr. 39 psk.).

Tirpalas: Al, Cr, Fe, Mn, Zn chloridai. Virinama, kol išlekia H_2S, tiksliai neutralizuojama 2 n NH_3, įlašinama 7 lašai formiatinio buferio, 20 sek. leidžiama H_2S ir centrifuguojama:

Tirpalas: Al, Cr, Fe, Mn jonai. Virinama, kol išlekia H_2S, neutralizuojama 6 n NaOH ir įlašinama dar 4 lašai NaOH tirpalo bei 4 lašai 6% H_2O_2, maišoma 5 min., šildoma, kol suskyla H_2O_2, ir centrifuguojama.

Nuosėdos: ZnS. Tirpinama keliuose lašuose 0,6 n HCl, tirpalas atskiriamas, pavirinamas, ir atliekama mikrokristaloskopinė cinko reakcija (žr. 37 psk.).

Nuosėdos: $Fe(OH)_3$, $MnO(OH)_2$. Du kartu plaunama karštu vandeniu, įlašinama 4 lašai 3 n H_2SO_4 ir centrifuguojama.

Tirpalas: Fe^{3+}. Patikrinama rodanato ir heksaciano-feroato reakcijomis (žr. 36 psk.).

Nuosėdos apipilamos keliais lašais 6 n HNO_3 ir lašu 3% H_2O_2, maišoma, šildoma, ir bismutatu randama Mn^{2+} (žr. 38 psk.).

Tirpalas: AlO_2^-, CrO_4^{2-}. Chromatas randamas benzidino ir H_2O_2 reakcijomis (žr. 35 psk.). Likęs tirpalas parūgštinamas HNO_3, silpnai pašarminamas 6 n NH_3, šildoma 1 min., centrifuguojama $Al(OH)_3$, plaunama 5 lašais karšto vandens, ištirpinama 4 lašuose 2 n HCl, ir Al randamas alizarino ir aliuminono reakcijomis (žr. 34 psk.).

5 min. H_2S, įpilama 2,5 ml vandens, nucentrifuguojama As_2S_5, plaunama 5 lašais vandens, tirpalai sujungiama ir virinama, kad pasišalintų sieros vandenilis. Gautame tirpale ieškomas ir pašalinamas fosfatas ir organinės medžiagos 147 psk. aprašytais būdais. Paruoštasis tirpalas analizuojamas taip, kaip 29 lent. aprašyta arba nesisteminiu būdu.

Nesisteminė III grupės analizė atliekama pašalinus iš tirpalo arsenatą, fosfatą ir organines medžiagas, kaip aukščiau aprašyta.

Manganas randamas dviejuose tirpalo lašuose natrio bismutato ar švino dioksido reakcijomis (žr. 38 psk.).

Geležis (3) randama dviejuose tirpalo lašuose KSCN ar $K_4[Fe(CN)_6]$ reakcijomis (žr. 36 psk.).

Nikeliui ir kobaltui rasti keli lašai tirpalo pašarminama koncentruotu NH_3 ir centrifuguojama. Nikelis randamas dviejuose centrifugato lašuose dimetilglioksimo reakcija (žr. 40 psk.). Kobaltui rasti centrifugato lašas parūgštinamas sieros rūgštimi ir atliekama tetrarodano-merkuroato reakcija (žr. 39 psk.).

Į likusį tirpalą dedama kieto Na_2O_2 iki šarminės reakcijos, pašildoma ir centrifuguojama.

Aliuminiui rasti į 3 lašus centrifugato dedama kieto amonio chlorido. Su išsiskyrusiomis $Al(OH)_3$ nuosėdomis atliekamos aliuminono ir alizarino reakcijos (žr. 34 psk.).

Chromatui rasti dviejuose centrifugato lašuose atliekama H_2O_2 reakcija (žr. 35 psk.) arba 2 lašai centrifugato parūgštinama acto rūgštimi ir atliekama $BaCl_2$ reakcija.

Cinkui rasti dviejuose centrifugato lašuose atliekamos H_2S ar Na_2S reakcijos arba 2 lašai centrifugato parūgštinama acto rūgštimi ir atliekama mikrokristaloskopinė reakcija (žr. 37 psk.).

153. ANTROJI IR PIRMOJI KATIJONŲ GRUPĖS

Trečiosios grupės sulfidų ir hidroksidų parūgštintas ir nugarintas centrifugatas (žr. 29 lent.) pašarminamas koncentruotu NH_3, sušildomas ir analizuojamas, kaip 30 lent. aprašyta.

Į paruoštąjį I ir II grupių jonų tirpalą lašinama $(NH_4)_2CO_3$ tirpalas, kol tik skiriasi nuosėdos. Paskui pašildoma 2 min. ir centrifuguojama.

Nuosėdos: $BaCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$. Ištirpinama 7 lašuose karšto CH_3COOH, įlašinama 5 lašai vandens; 3 lašai tirpalo sušildoma ir įlašinamas lašas $K_2Cr_2O_7$. Jei išsiskiria geltonas $BaCrO_4$, į visą tirpalą lašinama bichromato, kol išsiskiria visas baris; sušildoma ir nucentrifuguojama $BaCrO_4$.

Tirpalas neutralizuojamas NH_3, lašinama Na_2CO_3, kol pilnai nusėda $CaCO_3$ ir $SrCO_3$, sušildoma, centrifuguojama. Nuosėdos 2 kartus perplaunamos vandeniu ir ištirpinamos 6 lašuose CH_3COOH. Į 2 lašus tirpalo dedama 2 lašai prisotinto $CaSO_4$ tirpalo. Jei išsiskiria $SrSO_4$, pridedama 2 lašai prisotinto $(NH_4)_2SO_4$ tirpalo, sušildoma ir po 5 min. centrifuguojama. Tirpale randamas Ca mikrokristaloskopine, oksalato ar feroato reakcija (žr. 30 psk.)

Tirpalas: K^+, Na^+, Mg^{2+}. Su 2 lašais tirpalo atliekamos Mg reakcijos su fosfatu ar oksichinolinu (žr. 25 psk.).

Likęs tirpalas garinamas iki 3 lašų, pridedama 10 lašų koncentruoto HNO_3, sausai garinama ir iškaitinama amonio druskos. Į liekanas dedama 5 lašai vandens ir centrifuguojama. Centrifugate ieškomas K mikrokristaloskopine ar heksanitrokobaltiato reakcijomis (žr. 23 psk.). Na randamas mikrokristaloskopine ar stibianato reakcijomis (žr. 22 psk.). K ir Na patikrinami liepsnos dažymo reakcijomis. Esant Li, analizuojama kaip 29 psk.

154. TREČIOSIOS KATIJONŲ GRUPĖS ANALIZĖ, ESANT RETŲJŲ ELEMENTŲ

Praktinėje analizėje neretai pasitaiko III grupė be Zn, bet su Cu, Mo, Ti, V ir W, ypač specialiųjų plienų ir ferolydinių analizėje. Analizuojama makro- ar pusiau mikrometodais.

Volframas. Apie 1 ml neutralizuoto tiriamojo tirpalo (gali būti su nuosėdomis) įpilama į kūginį mėgintuvėlį, įlašinama 5 lašai koncentruoto HCl ir porą minučių pašildoma. Baltos ar geltonos H_2WO_4 nuosėdos centrifuguojamos ir perplaunamos karštu, HCl parūgštintu vandeniu. Centrifugatas analizuojamas, kaip ieškant Mo ir Cu.

Į perplautas nuosėdas įlašinama 2 lašai koncentruoto HCl ir 3 lašai $SnCl_2$ tirpalo. Jei yra W, bestovėdamas mišinys pamėlynuoja (W_2O_5).

Molibdenas ir varis. Į volframo rūgšties centrifugatą lašinama porą lašų amonio persulfato tirpalo, sušildoma, 3 minutes leidžiama H_2S, pridedama antra tiek šalto vandens ir dar 3 min. leidžiama sieros vandenilio.

Amonio persulfatas oksiduoja H_2S iki sieros, kuri padeda nusėsti molibdeno sulfidui. Molibdeno ir vario sulfidai nucentrifuguojami. Centrifugatas nugarinamas iki pusės; nuosėdos nucentrifuguojamos ir prijungiamos prie anksčiau gautų nuosėdų. Centrifugatas analizuojamas taip, kaip ieškant Al ir V.

Sujungtos sulfidų nuosėdos perplaunamos vandeniu, įlašinama 6 lašai pusiau praskiesto HNO_3, pašildoma. Neištirpusi siera išmetama. Į tirpalą įlašinama 5 lašai 2 n sieros rūgšties ir garinama, kol ima lėkti balti garai. Kai ataušta, pridedama 5 lašai vandens ir gerai sumaišoma. Du tirpalo lašai pašarminami koncentruotu NH_3. Jei yra vario, tirpalas nusidažo mėlynai.

Ant filtravimo popieriaus užlašinama rūgštaus $SnCl_2$ tirpalo, tiriamojo tirpalo ir NH_4SCN tirpalo lašai. Jei yra molibdeno, atsiranda raudona $[Mo(SCN)_6]^{3-}$ spalva.

Aliuminis ir vanadis. Į molibdeno ir vario sulfidų centrifugatą lašinama 2 lašai pusiau praskiesto HNO_3 ir 4 lašai 2 n H_2SO_4 ir garinama, kol ima lėkti balti SO_3 garai. Čia oksiduojasi Fe ir V ir pasišalina lakiosios rūgštys.

Kai ataušta, įlašinama 5 lašai vandens, pašarminama 25% NaOH tirpalu, pridedama 5 lašai šarmų tirpalo pertekliaus ir pašildoma porą minučių. Nuosėdos centrifuguojamos, du kartu perplaunamos vandeniu ir analizuojamos, kaip ieškant Ti.

Centrifugatas silpnai parūgštinamas HCl. Į 7 tirpalo lašus mėgintuvėlio sienele atsargiai dedami keli lašai H_2O_2 taip, kad jisai nesusimaišytų su tirpalu. Jei yra V, atsiranda rausvai rudas HVO_4 žiedas.

Likęs silpnai rūgštus tiriamasis tirpalas silpnai pašarminamas NH_3 ir pašildomas. Jei yra Al, išsiskiria baltas $Al(OH)_3$, kuris patikrinamas alizarino ar aliuminono reakcijomis (žr. 34 psk.).

Titanas. Atskyrus Al ir V, likusios nuosėdos ištirpinamos, šildant su 7 lašais 2 n H_2SO_4. Jei lieka neištirpusių rudų $MnO(OH)_2$ nuosėdų, pridedama 2 lašai kalio ar natrio nitrito

31 lentelė

III katijonų grupės analizės schema, esant Be, Ti, U ir Zr

Į paruoštą tirpalą dedama 4 n NH_4Cl ir pašarminama 2 n amoniaku.

Nuosėdos: $Al(OH)_3$, $Be(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, $Ti(OH)_4$, $UO_2(OH)_2$, $Zr(OH)_4$. Nuosėdos nufiltruojamos ir apipilamos 4 n NaOH ir 6% H_2O_2 tirpalais.	Tirpalas: Mn^{2+}, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Nusodinama amonio sulfidu ir analizuojama taip, kaip 29 lent.

Tirpalas: AlO_2^-, BeO_2^{2-}, CrO_4^{2-}. Parūgštinama 2 n H_2SO_4 ir pašarminama 2 n amoniaku.	Nuosėdos: $Fe(OH)_3$, $Ti(OH)_4$, $UO_2(OH)_2$, $Zr(OH)_4$. Pridedama amonio karbonato tirpalo.

Tirpalas: CrO_4^{2-}. Chromatas randamas H_2O_2 reakcija (žr. 35 psk.).	Nuosėdos: $Al(OH)_3$, $Be(OH)_2$. Virinama su 2 n $NaHCO_3$ ir filtruojama.		Tirpalas: UO_2^{2+}. Parūgštinama 2 n acto rūgštimi, ir U randamas $K_4[Fe(CN)_6]$ reakcija (žr. 45 psk.).	Nuosėdos: $Fe(OH)_3$, $Ti(OH)_4$, $Zr(OH)_4$. Ištirpinama 2 n H_2SO_4, ir tirpalas padalijamas į 3 dalis:		
	Nuosėdos: $Al(OH)_3$. Ištirpinama HCl ir randama Al 34 psk. aprašytomis reakcijomis.	Tirpalas: Be^{2+} kompleksai. Rūgštinama 2 n H_2SO_4, pavirinama, dedama 2 n NaOH ir chinalizarino. Esant Be, tirpalas nusidažo mėlynai.		Fe randamas KSCN reakcija (žr. 36 psk.).	Ti rasti dedama H_3PO_4 ir 6% H_2O_2. Atsiranda geltona $H_2[TiO_2 \cdot (SO_4)_2]$ spalva.	Zr rasti pilama 30% H_2O_2 ir $(NH_4)_2 \cdot HPO_4$. Susidaro baltos $Zr(HPO_4)_2$ nuosėdos.

tirpalo ir dar pašildoma. Į 3 lašus gauto tirpalo įlašinama 2 lašai fosforo rūgšties tirpalo (Fe^{3+} spalvai pašalinti) ir mėgintuvėlio sienele atsargiai nuleidžiami keli lašai H_2O_2 taip, kad skysčiai nesusimaišytų. Esant Ti, atsiranda geltonas ar oranžinis $H_2[TiO_2(SO_4)_2]$ žiedas.

Likusiame tirpale ieškoma Co, Cr, Fe, Mn ir Ni, kaip 54 psk. aprašyta.

155. KETVIRTOSIOS IR PENKTOSIOS KATIJONŲ GRUPIŲ MIŠINIO ANALIZĖ, ESANT MOLIBDENUI IR VOLFRAMUI

Tiriamoji medžiaga paruošiama analizei, kaip 145 ir 146 psk. aprašyta. Paruoštasis tirpalas sušildomas, ir lašinama 2 n HCl, kol išsiskiria netirpūs chloridai ir volframo rūgštis. Šiltas tirpalas centrifuguojamas. Nuosėdose (a) ieškoma Ag, Hg, Pb ir W, o centrifugate (b) — Pb ir likusių elementų.

N u o s ė d o s (a) apipilamos vandeniu, pavirinamos ir centrifuguojamos. Centrifugate ieškomas švinas sieros rūgšties ar KJ reakcijomis (žr. 57 psk.). Likusios nuosėdos (a) maišomos su 2 n NH_3. Gyvsidabris virsta juodu $NH_2HgCl+Hg$ mišiniu, kuris nucentrifuguojamas. Į centrifugatą dedama NaOH ir HCOOH. Išsiskyrusios juodos sidabro nuosėdos nucentrifuguojamos, ištirpinamos HNO_3 ir patikrinama, ar yra Ag^+, chlorido ar jodido reakcijomis (žr. 56 psk.). Į Ag centrifugatą pridedama koncentruoto HCl ir Zn. Esant W, atsiranda mėlyna spalva.

Į centrifugatą (b) pilama tiek HCl, kad jo koncentracija būtų apie 0,3 n, ir leidžiama H_2S. Sulfidų nuosėdos nucentrifuguojamos ir šildomos su amonio polisulfidu. Likusios CdS, CuS, HgS, Bi_2S_3 ir PbS nuosėdos nucentrifuguojamos ir analizuojamos, kaip 28 lent. aprašyta.

Sulfidų centrifugatas (tiojonai) parūgštinamas 2 n HCl, šildomas, kad išlėktų H_2S, ir centrifuguojamas. Nuosėdos tirpinamos koncentruotame HCl. Tirpale esantieji $[SnCl_6]^{2-}$ ir Sb^{3+} surandami taip, kaip 28 lent. aprašyta.

Neištirpusios nuosėdos šildomos su koncentruotu HNO_3, paskui sausai išgarinama; liekanos ištirpinamos 2 n NH_3, pridedama $MgCl_2$ ir NH_4Cl tirpalų ir nucentrifuguojamos baltos $MgNH_4AsO_4$ nuosėdos. Centrifugate ieškomas Mo KSCN ir $SnCl_2$ reakcija (žr. 74 psk.).

156. KATIJONŲ ANALIZĖ, ESANT DAUGELIUI RETŲJŲ ELEMENTŲ

Kokybinėje analizėje skiriami paprastieji ir retieji elementai, nes jų mišiniui nepritaikoma įprastinė analizės eiga. Kai analizuojamoje medžiagoje esti tik vienas kitas retųjų elementų, analizuojama įprastine tvarka ir retieji elementai surandami atskiromis jų reakcijomis. Esant daugeliui retųjų elementų, neturima griežtai nustatytos analizės eigos. Čia siūlomoji analizės eiga tėra vienas iš galimų variantų. Todėl tenkinamasi katijonų suskirstymu į XIII grupių, kurių atskiri jonai ieškomi būdingomis jiems reakcijomis. Ši analizės eiga, be paprastųjų elementų, apima Au, Be, Ce, Mo, Nb, Pd, Pt, Se, Ta, Te, Th, Ti, Tl, V, W, U ir Zr.

Atskiri elementai patenka į sekančias grupes, būtent:

I grupė (seleno) — Se, As;
II „ (volframo) — W, Mo, Sb, Sn, Te, V;
III „ (titano) — Ti, Bi, Nb, Ta, V, Zr;
IV „ (aukso) — Au, Hg, Pd, Pt;
V „ (sidabro) — Ag, Pb, Tl;
VI „ (telūro) — Te, Mo;
VII „ (vario) — Cu, Cd, Bi, Pb;
VIII „ (aliuminio) — Al, Be, Cr, U, V, W, Zn;
IX „ (nikelio) — Ni, Co, Fe, Mn, Zn;
X „ (cirkonio) — Zr, Ti;
XI „ (cerio) — Ce, Th (lantanoidai);
XII „ (bario) — Ba, Sr, Ca;
XIII „ (šarminių metalų) — Li, Mg, K, Na (amonis).

Šis suskirstymas į grupes nėra griežtas, nes kai kurie metalai priklauso kelioms grupėms. Dėl to ir grupiniai reagentai čia nėra svarbūs.

32 lentelė

Retųjų elementų skirstymas į grupes

Į paruoštąjį tirpalą dedama 9 n HBr ir Br, distiliuojama į ledu aušinamą mėgintuvėlį su 5 ml vandens, kol kolboje lieka tik keli mililitrai skysčio.

Distiliatas: As, Se (I gr.).	Likusi medžiaga garinama su HNO_3 ir trupučiu $HClO_4$, ataušinama, dedama koncentruoto HCOOH, virinama ir filtruojama.
Filtratas. Garinama, dedama HBr ir filtruojama. Į nuosėdas patenka Ag, Pb, Tl (V gr.). Į filtratą leidžiama H_2S ir filtruojama.	Nuosėdos: II, III, IV grupės. Tirpinama HF, filtruojama.

<table>
<tr>
<td>Nuosėdos: VI ir VII grupės. Ištirpinama HCl ir HNO_3, išgarinama, dedama HCl, leidžiama SO_2 ir filtruojama juodos Te nuosėdos. Filtratas išgarinamas, dedama 6 n HCl, ir suplakama su eteriu. Eteriniame sluoksnyje esti $MoO_3 \cdot 2HCl$, o vandeniniame — $BiCl_3$, $CdCl_2$, $CuCl_2$ ir $PbCl_2$.</td>
<td>Iš filtrato atskiriama H_3PO_4, pašarminama NH_3, leidžiama H_2S ir filtruojama.

Nuosėdos: VIII, IX, X, XI grupės. Ištirpinama 6 n HCl. Išgarinama su HNO_3, virinama su NaOH ir Na_2O_2 ir filtruojama.

Filtratas: Ca, Sr, Ba, Li, Mg, K, Na. Analizuojama, kaip 30 lent. aprašyta.

Filtratas: Al, Be, Cr, U, V, W, Zn. Neutralizuojama HNO_3, šildoma su $NaHCO_3$ ir H_2O_2 ir filtruojama.

Nuosėdos: Ce, Co, Mn, Ni, Th, Ti, Zr.

Filtratas: Cr, U, V, W.

Nuosėdos: Al, Zn, Be.</td>
<td>Filtratan dedama H_2SO_4, garinama, praskiedžiama, šarminama NH_3, dedama $(NH_4)_2S$, šildoma slegiant ir filtruojama.

Nuosėdos: Ti, Zr, Bi, Nb, Ta, V (III gr.).

Filtratas: Mo, Sb, Sn, Te, V, W (II gr.).</td>
<td>Nuosėdos: Au, Hg, Pd, Pt (IV gr.).</td>
</tr>
</table>

XI. RŪGŠČIŲ-ŠARMŲ METODAS

157. KATIJONŲ GRUPAVIMAS

Sulfidinis katijonų analizės metodas susijęs su nuodingo sieros vandenilio vartojimu. Dėl to kartais jisai pakeičiamas patogesniu, nors ir ne tokiu patikimu rūgščių-šarmų metodu. Dirbant šiuo metodu, katijonai grupuojami pagal jų reakcijas su rūgštimis ir šarmais. Tokiu būdu gaunamos 6 analizinės grupės (33 lent.). Šarmų-rūgščių metodu patogu analizuoti tik lengvai ištirpinamas medžiagas. Jis duoda patenkinamų rezultatų tik nesudėtingose analizėse. Čia pritaikomos visos katijonų reakcijos, naudojamos sulfidiniame metode (žr. 22—83 psk.).

33 lentelė

Katijonų grupės, analizuojant rūgščių-šarmų metodu

Grupė	I	II	III	IV	V	VI
Jonai	K^+, Na^+, NH_4^+	Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}	Ba^{2+}, Sr^{2+}, Ca^{2+}	Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}	Bi^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}	Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Ni^{2+}
Grupės apibūdinimas	Tirpūs chloridai, sulfatai hidroksidai	Netirpūs chloridai	Netirpūs sulfatai	Šarmuose tirpūs hidroksidai	Praskiestuose šarmuose netirpūs hidroksidai	Amoniake tirpūs hidroksidai (Hg^{2+} hidroksidas tirpsta, tik esant amonio druskų)
Grupinis reagentas	—	Praskiestas HCl	Praskiestas H_2SO_4	Šarmų perteklius	Amoniako perteklius	
Su grupiniu reagentu susidaro	—	$AgCl$, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$	$BaSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$	AlO_2^-, CrO_2^-, ZnO_2^{2-}, SnO_2^{2-}, SnO_3^{2-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}	$Bi(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, H_3SbO_4, $Sb(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_2$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NH_3)_4]^{2+}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_4]^{2+}$

158. PIRMOSIOS KATIJONŲ GRUPĖS ANALIZĖ

Amonio, natrio ir kalio druskų mišinį analizuojant, amoniui bei natriui rasti nekenkia likusieji du jonai. Todėl amonis randamas lakmuso popierėlio ar Neslerio reakcijomis (žr. 24 psk.), o natris — heksahidrokso-stibianato, mikrokristaloskopine ar liepsnos dažymo reakcijomis (žr. 22 psk.).

Kaliui rasti kenkia amonio jonai, nes jie rodo panašias reakcijas. Tik pašalinus amonį, galima ieškoti kalio. Amoniui pašalinti pora mililitrų tiriamojo tirpalo sausai išgarinama porcelianinėje lėkštelėje ir atsargiai kaitinama nedidele liepsna, kol nustoja lėkti balti amonio druskų dūmai. Liekana ištirpinama keliuose mililitruose vandens. Jei gautasis tirpalas neskaidrus, jis perfiltruojamas. Poroje tirpalo lašų patikrinama Neslerio reagentu, ar neliko amonio. Radus jį, garinama ir kaitinama pakartotinai ir vėl liekanos ištirpinama. Neturinčiame amonio druskų tirpale kalis ieškomas vyno rūgšties, heksanitrokobaltiato ar lašų reakcijomis (žr. 23 psk.).

159. ANTROSIOS KATIJONŲ GRUPĖS ANALIZĖ

Sidabro, švino ir gyvsidabrio (I) druskų tirpalų analizėje vieni jonai trukdo rasti kitus, bet jų analizės eiga yra labai paprasta. Mat, tie jonai lengvai atskiriami vieni nuo kitų.

Į tiriamąjį tirpalą įpilama toks pat tūris praskiestos druskos rūgšties. Išsiskyrusios nuosėdos nufiltruojamos ir vieną kartą perplaunamos šaltu vandeniu. Filtratas išpilamas lauk, o nuosėdos filtre 3 kartus perplaunamos verdančiu vandeniu. Į skystį patenka $PbCl_2$, o nuosėdose lieka AgCl ir Hg_2Cl_2.

Plovimo skystyje surandamas švinas kalio jodido, kalio chromato ir sieros rūgšties reakcijomis (žr. 57 psk.).

Filtre likusios nuosėdos apipilamos amoniaku. Nuosėdų pajuodavimas ($NH_2HgCl+Hg$) rodo esant gyvsidabrio. Ištekėjusiame iš filtro amoniako tirpale esti $[Ag(NH_3)_2]Cl$. Jei tirpalas neskaidrus, jis perfiltruojamas. Skaidrų tirpalą parūgštinus azoto ar druskos rūgštimi, išsiskiria baltas AgCl.

Šią analizės eigą palyginus su 150 psk. 26 lent. aprašyta eiga, nematyti esminio skirtumo.

Kalcio, stroncio ir bario druskų mišinio analizėje jonai kenkia vieni kitiems (žr. 33 psk.). Todėl jos eigoje jie atskiriami vienas nuo kito. Atskirti pavyksta dėl nevienodo chromatų ir sulfatų tirpumo.

Į vieną tiriamojo tirpalo mililitrą įpilama 1 ml acto rūgšties ir 1 ml K_2CrO_4 tirpalo. Esant bario, išsiskiria geltonas $BaCrO_4$. Radus barį, jisai tokiu pat būdu nusodinamas didesniame tiriamojo tirpalo kiekyje. Nuosėdos nufiltruojamos. Filtratas sušildoma ir pridedama lašas K_2CrO_4 tirpalo, kad tikrai neliktų bario.

Nelikus bario, į 1 ml tiriamojo tirpalo įpilama $CaSO_4$ tirpalo. Jei yra stroncio, išsiskiria baltos $SrSO_4$ nuosėdos. Stroncio sulfatas iš lėto tenusėda, todėl laukiama apie 20 minučių.

Kai tiriamajame tirpale nėra bario, stroncis randamas iš karto pradiniame tirpale.

Išsiskyrusias $SrSO_4$ nuosėdas galima nufiltruoti, perplauti praskiestu HCl ir patikrinti liepsnos reakcija (žr. 31 psk.).

Radus stroncį, į likusį bario chromato filtratą įpilama toks pat tūris Na_2CO_3 tirpalo. Išsiskyrę stroncio ir kalcio karbonatai nufiltruojami ir perplaunami vandeniu. Filtre esantieji karbonatai apipilami 3 ml praskiestos acto rūgšties. Jei karbonatai nepilnai teištirpsta, ta pati acto rūgštis kelis kartus perpilama pro filtrą. Į filtratą patenka kalcio ir stroncio acetatai.

Filtratas sušildomas ir pridedama $(NH_4)_2SO_4$ tirpalo. Po keliolikos minučių $SrSO_4$ nuosėdos nufiltruojamos, o į filtratą įpilama $(NH_4)_2C_2O_4$ tirpalo. Jei yra kalcio, išsiskiria baltas CaC_2O_4.

Kai tiriamajame tirpale nėra bario, stroncis pašalinamas amonio sulfatu ne iš bario chromato filtrato, bet iš pradinio tirpalo.

161. PIRMŲJŲ TRIJŲ KATIJONŲ GRUPIŲ MIŠINIO ANALIZĖ

A. Analizuojamame tirpale gali būti gyvsidabrio (I), sidabro bei švino chloridų ir bario, stroncio, kalcio bei švino sulfatų nuosėdų. Čia nuosėdos analizuotinos atskirai nuo tirpalo. Patartina jas filtruoti per du filtru ir vieną nuosėdų dalį paimti

metalų chloridams, o antrąją — sulfatams rasti. Filtratas arba tiriamasis tirpalas, be nuosėdų, analizuojamas atskirai (žr. B).

Metalų chloridams rasti nuosėdos perplaunamos karštu vandeniu ir filtrate randamas švinas, o likusios nuosėdos apipilamos amoniaku ir ieškoma gyvsidabrio ir sidabro (žr. 159 psk.).

Metalų sulfatams rasti nuosėdos dedamos į porcelianinę lėkštę, apipilamos 40 ml 1 n sodos tirpalu, pavirinamos 5 minutes. Paskui įpilama vandens iki buvusio tūrio, palaukiama, kol nusistoja, skystis nupilamas, vėl pridedama 40 ml 1 n sodos tirpalo, virinama 5 minutes. Sulfatai virsta taip pat netirpiais karbonatais (žr. 19, 33 ir 145 psk.), kurie nufiltruojami ir gerai perplaunami karštu vandeniu. Į likusias filtre nuosėdas (karbonatai) pilama praskiesta acto rūgštis. Tirpale švinas nusodinamas KJ tirpalu (žr. 57 psk.). Švino jodidas nufiltruojamas, o filtrate Ba randamas chromatu, Sr — gipso vandeniu, o Ca — oksalatu (žr. 160 psk.).

B. **Nuosėdų filtrate arba tirpale be nuosėdų** visi katijonai randami atskiromis reakcijomis.

Amonis randamas lakmuso popierėlio ar Neslerio reakcijomis (žr. 24 psk.).

Natriui rasti į kelis mililitrus tiriamojo tirpalo lašinama KCl, K_2SO_4 ir $(NH_4)_2C_2O_4$ tirpalų, kol pilnai nusėda netirpūs chloridai, sulfatai ir kalcio oksalatas. Nuosėdos nufiltruojamos, filtratas pašarminamas KOH tirpalu ir surandamas natris heksahidrokso-stibianato ar mikrokristaloskopine reakcijomis (žr. 22 psk.).

Kaliui surasti į kelis mililitrus tirpalo pilama Na_2CO_3 tirpalo, kol pilnai nusės antrosios ir trečiosios grupių katijonų karbonatai. Paskui nuosėdos nufiltruojamos. Filtrate surandamas kalis heksanitro-kobaltiato ar vyno rūgšties reakcijomis (žr. 23 psk.). Jei prieš tai buvo surastas amonis, kalį galima rasti, tik pašalinus amonį 158 psk. aprašytuoju būdu.

Sidabras, švinas ir gyvsidabris (I) randami atskiroje tiriamojo tirpalo dalyje (žr. 159 psk.).

Bariui surasti į kelis mililitrus tirpalo pilama KJ tirpalo, kol tik darosi nuosėdos. Gyvsidabrio, sidabro ir švino jodidų nuosėdos nufiltruojamos, filtratas parūgštinamas acto rūgštimi ir pridedama K_2CrO_4 tirpalo. Jei yra Ba, išsiskiria geltonų nuosėdų (žr. 32 psk.).

Stronciui rasti keli mililitrai tiriamojo tirpalo parūgštinama acto rūgštimi, įpilama K_2CrO_4 tirpalo perteklius, sušildoma, palaukiama, kol nuosėdos nusės, ir filtruojama į kalcio sulfato tirpalą. Po pusvalandžio išsiskyrusios nuosėdos rodo esant stroncio (žr. 31 psk.).

Kalciui surasti keli mililitrai tiriamojo tirpalo neutralizuojama, įpilama $(NH_4)_2SO_4$ tirpalo, sušildoma, ir po pusvalandžio nufiltruojamos bario, stroncio ir švino sulfatų nuosėdos. Filtrate amonio oksalato ar kalio heksaciano-feroato reakcijomis ieškoma kalcio (žr. 30 psk.).

162. KETVIRTOSIOS KATIJONŲ GRUPĖS ANALIZĖ

Šiai grupei priklausančius alavo, aliuminio, arseno, chromo ir cinko jonus galima rasti atskiromis reakcijomis.

Alavas randamas atskiroje tiriamojo tirpalo dalyje fosfomolibdato reakcija. Čia tinka ir gyvsidabrio dichlorido reakcija, bet ji tevyksta su dvivalenčiu alavu. Todėl keturvalentis alavas redukuotinas stibiu, švinu ar variu iki dvivalenčio, ir tik tuomet atliktina reakcija su $HgCl_2$ (žr. 73 psk.).

Chromui rasti pora mililitrų tiriamojo tirpalo pašarminama natrio ar kalio šarmais, įlašinama keli lašai H_2O_2 ir porą minučių pašildoma iki virimo. Jei yra Cr, skystis nusidažo geltona chromato spalva. Tirpalas perfiltruojama, ataušinama, įlašinama pora lašų H_2O_2, 0,5 ml eterio, stipriai suplakama ir, neleidžiant nusistoti, parūgštinama HCl. Pastačius mėginţuvėlį, atsiranda mėlyna CrO_5 spalva nudažytas eterio sluoksnis (žr. 35 psk.).

Cinkui surasti galima atlikti mikrokristaloskopinę reakciją (žr. 37 psk.). Neturint mikroskopo, atliekama kalio heksaciano-feroato reakcija. Tam tikslui į porą mililitrų tiriamojo tirpalo įpilama toks pat tūris amonio hidroksido, įmetama keli kristalai NH_4Cl, pašildoma porą minučių. Paskui hidroksidų nuosėdos nufiltruojamos, į filtratą dedama $K_4[Fe(CN)_6]$ tirpalo ir silpnai parūgštinama acto rūgštimi. Jei yra cinko, išsiskiria baltos nuosėdos.

Arsenui rasti pora mililitrų tiriamojo tirpalo silpnai pašarminama sodos tirpalu ir pašildoma. Išsiskyrusios nuosėdos nufiltruojamos, o filtrate surandamas arsenas Betendorfo, Gutcei-

to, magnio druskų, amonio molibdato bei alavo dichlorido reakcijomis (žr. 71 psk.). Paprastai, tos reakcijos pavyksta ir nededant sodos, t. y. tiesiog tiriamajame tirpale.

Aliuminiui surasti į porą mililitrų tiriamojo tirpalo įpilama pusantro tūrio NaOH tirpalo ir pavirinama dvi minutes. Išsiskyrusios nuosėdos nufiltruojamos, filtratas neutralizuojamas HCl ar CH_3COOH, pripilama truputis prisotinto NH_4Cl tirpalo ar įmetama kieto NH_4Cl ir virinama. Jei yra aliuminio, hidrolizuojasi natrio aliuminatas ir išsiskiria baltos, amorfės $Al(OH)_3$ nuosėdos (žr. 34 psk.).

34 lentelė

Ketvirtosios katijonų grupės sisteminės analizės schema

Į tiriamąjį tirpalą dedama Na_2CO_3, H_2O_2, sušildoma ir filtruojama.	
Filtratas: AsO_4^{3-}, CrO_4^{2-}. Chromatas randamas H_2O_2 reakcija (žr. 35 psk.). Arsenatas surandamas magnio druskų, amonio molibdato, alavo dichlorido reakcijomis (žr. 71 psk.).	Nuosėdos: $Al(OH)_3$, $Sn(OH)_4$, $Zn_2(OH)_2CO_3$. Ištirpinama HCl, pridedama perteklius NH_4OH ir NH_4Cl ir filtruojama
Filtratas: $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. Cinko ieškoma mikrokristaloskopine ar $K_4[Fe(CN)_6]$ reakcijomis (žr. 37 psk.).	Nuosėdos: $Al(OH)_3$ ir $Sn(OH)_4$. Aliuminis randamas Tenaro mėlynojo ar alizarino (ištirpinus HCl) reakcijomis (žr. 34 psk.). Alavui rasti dalis nuosėdų ištirpinama HCl, alavas redukuojamas iki dvivalenčio (stibiu, švinu ar variu) ir atliekamos amonio fosfomolibdato ar gyvsidabrio dichlorido reakcijos (žr. 73 psk.).

163. PENKTOSIOS KATIJONŲ GRUPĖS ANALIZĖ

Šiai grupei priklausantieji bismuto, geležies, magnio, mangano ir stibio jonai randami mišinyje atskiromis reakcijomis, imant po 0,5—1 ml tiriamojo tirpalo.

Dvivalentė geležis randama 36 psk. aprašytomis kalio heksaciano-feriato (HCl parūgštintame tirpale) ar dimetilglioksimo (amoniakiniame tirpale) reakcijomis.

Trivalentė geležis surandama amonio rodanato ar kalio heksaciano-feroato (HCl parūgštintame tirpale) reakcijomis (žr. 36 psk.).

Penktosios katijonų grupės sisteminės analizės schema

Atskiroje tiriamojo tirpalo dalyje geležies ieškoma kalio heksaciano-feriato ir feroato reakcijomis (žr. 36 psk.).

Į likusį tirpalą įpilama Na_2CO_3 tirpalo, nupilamas skystis nuo nusėdusių nuosėdų, kurios tirpinamos azoto rūgštyje, paskui filtruojama ir perplaunama.

Nuosėdos: stibio hidroksidai. Ištirpinama HCl ir surandamas stibis bet kuria jo reakcija (žr. 72 psk.).	Filtratas: Fe^{3+}, Bi^{3+}, Mg^{2+}, Mn^{2+}. Įpilama NaOH ir H_2O_2 ar $KClO_3$ tirpalų, pašildoma, filtruojama, perplaunama, filtratas išpilamas lauk. Nuosėdos filtre plaunamos (iš eilės):		
	NH_4Cl tirpalu. Ištirpsta $Mg(OH)_2$. Mg randamas natrio fosfato ar oksichinolino reakcijomis (žr. 25 psk.).	**HNO_3 tirpalu.** Ištirpsta $Bi(OH)_3$ ir $Fe(OH)_3$. Bismutas ir geležis randama 36 ir 63 psk. aprašytomis reakcijomis.	**HCl tirpalu.** Ištirpsta MnO_2 (geriau tirpinti šildant mėgintuvėlyje). Manganas randamas švino dioksido ar bismutato reakcijomis (žr. 38 psk.)

Manganas randamas švino dioksido, bismutato ar persulfato reakcijomis (žr. 38 psk.).

Bismutas randamas alavo dichlorido ar cinchonino jodido reakcijomis (žr. 63 psk.).

Stibis surandamas hidrolizės ar metilo violetinio reakcijomis (žr. 72 psk.).

Magniui rasti kenkia kiti tos grupės katijonai. Šis elementas atskiriamas, panaudojant magnio hidroksido ir bazinio karbonato tirpumą amonio chloride ar nitrate. Tam tikslui į tiriamąjį tirpalą pilama iš pradžių amonio chlorido ar amonio nitrato, o paskui amonio karbonato tirpalų. Nuosėdos nufiltruojamos. Filtrate likęs magnis surandamas dinatrio hidrofosfato ar orto-oksichinolino reakcijomis (žr. 25 psk.).

Kai tiriamajame tirpale esti daug Fe^{2+} ir Mn^{2+}, aprašytasis Mg atskyrimo būdas esti netobulas. Tuomet į tiriamąjį tirpalą įpilama NaOH ir H_2O_2 tirpalų ir pašildoma. Mn^{2+} virsta MnO_2, o Fe^{2+} virsta $Fe(OH)_3$ ir nusėda drauge su kitais hidroksidais.

Nuosėdos nufiltruojamos ir perplaunamos pirma vandeniu, paskui — NH_4Cl tirpalu, kuriame ištirpsta $Mg(OH)_2$. Atskirai surinktame tirpale magnis surandamas aukščiau minėtomis reakcijomis.

164. ŠEŠTOSIOS KATIJONŲ GRUPĖS ANALIZĖ

Šiai grupei priskiriamieji gyvsidabrio (2), kadmio, kobalto, nikelio ir vario jonai randami atskiromis reakcijomis.

Varis randamas amoniako ar kalio heksaciano-feroato reakcijomis (žr. 61 psk.).

Kai tos reakcijos esti neryškios (daug Co^{2+}, Ni^{2+}), varį reikia atskirti nuo kitų katijonų. Tam tikslui į tiriamąjį tirpalą įpilama toks pat tūris praskiesto H_2SO_4 ir toks pat tūris ką tik paruošto $Na_2S_2O_3$ tirpalo ir pavirinama porą minučių. Nusėdusios CuS ir HgS nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos vandeniu ir pačiame filtre ištirpinamos praskiestame karštame HNO_3. Gautąjį tirpalą lašinant į amoniaką, esantis varis jį nudažo mėlynai — $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

Gyvsidabris randamas alavo dichlorido ar difenilkarbazido reakcijomis (žr. 58 psk.).

36 lentelė

Šeštosios katijonų grupės sisteminės analizės schema

Į tiriamąjį tirpalą įpilama praskiesto NH_4OH ir filtruojama.

Nuosėdos: kobalto oksidruskos ir gyvsidabrio amonio druskos. Tirpinama praskiestame H_2SO_4 ir filtruojama.	Filtratas: kadmio, nikelio ir vario amoniakatai. Parūgštinama, pridedama $Na_2S_2O_3$, pašildoma ir filtruojama.

Nuosėdos: gyvsidabrio amonio druska. Ištirpinama koncentruotame HNO_3. Kuria nors 58 psk. aprašytų reakcijų surandamas Hg^{2+}	Filtratas: Co^{2+}. Kobaltas randamas kalio rodanato reakcija (39 psk.).	Filtratas: Cd^{2+}, Ni^{2+}. Kadmis surandamas sieros vandeniliu praskiestoje tirpalo dalyje (žr. 62 psk.). Nikelis randamas dimetilglioksimu pašarmintoje amoniaku tirpalo dalyje (žr. 40 psk.).	Nuosėdos: CuS. Ištirpinama azoto rūgštyje, ir surandamas varis 61 psk. aprašytomis reakcijomis.

Kadmiui rasti į tiriamąjį tirpalą pilama toks pat tūris 2 n HCl ar H_2SO_4 tirpalo, paskui $Na_2S_2O_3$ tirpalo ir pavirinama porą minučių. Kitų metalų nusėdę sulfidai filtruojami, o filtratas surenkamas mėgintuvėlyje su H_2S vandeniu. Jei yra kadmio, H_2S vandenyje atsiranda geltonų CdS nuosėdų.

Kobaltas randamas kalio rodanato ar kalio nitrito reakcijomis, aprašytomis 39 psk.

Nikelis surandamas Čiugajevo reakcija (žr. 40 psk.). Dideli vario kiekiai šiai reakcijai kenkia. Variui pašalinti tirpalas parūgštinamas H_2SO_4, pridedama $Na_2S_2O_3$, pavirinama, filtruojama, o jau filtrate ieškoma nikelio aukščiau minėtąja Čiugajevo reakcija.

165. KETVIRTOSIOS, PENKTOSIOS IR ŠEŠTOSIOS KATIJONŲ GRUPIŲ MIŠINIO ANALIZĖ

Sisteminė šių trijų grupių mišinio analizė paremta šarmų ir amoniako veikimu. Kai kuriuos tų grupių katijonus galima priskirti kelioms grupėms. Tatai priklauso nuo pasirinktos analizės eigos. Gyvsidabrio (2) ir kobalto jonus galima priskirti ir penktai, ir šeštai grupei, nes su NH_4OH (nesant amonio druskų) jie nesudaro tirpių kompleksinių druskų. Stibį galima priskirti ketvirtai ir penktai grupėms, nes ką tik nusėdęs stibio hidroksidas gerai tirpsta šarmuose. Cinką galima priskirti ketvirtai ir šeštai grupei, nes jis lengvai sudaro tirpius amoniakatus. Vadinasi, priklausomai nuo reagentų koncentracijos ir jų pridėjimo eilės galima gauti skirtingų duomenų. Pavyzdžiui:

a) veikiant 2 n amoniako pertekliumi, mišinio tirpale nenusėda tik Cd^{2+}, Cu^{2+} ir Ni^{2+};

b) veikiant dvigubu tūriu koncentruoto amoniako, mišinio tirpale, be suminėtų jonų, nebenusėda ir Co^{2+} bei Hg^{2+};

c) šildant su kalio ar natrio karbonatais ir H_2O_2, mišinio tirpale lieka tik AsO_4^{3-} ir CrO_4^{2-};

d) veikiant šarmų pertekliumi ir H_2O_2, mišinio tirpale lieka tik ketvirtosios grupės katijonai. Veikiant šarmais be H_2O_2 ir esant Cr^{3+} ir Zn^{2+}, nusėda ekvivalentiniai jų kiekiai, o tirpale lieka AlO_2^-, SbO_2^-, SnO_2^{2-} ir CrO_2^- ar ZnO_2^{2-} perteklius;

e) skiedžiant analizuojamąjį tirpalą keturiais vandens tūriais, iš dalies išsiskiria Bi, Sb ir Sn hidroksidai, bet esant tirpale azoto rūgšties, teišsiskiria Sb hidroksidas.

IV, V ir VI katijonų grupių sisteminės analizės schema

Tiriamajame tirpale (gali būti su nuosėdomis) pirmiausia surandama Fe^{2+} ir Sb^{3+}, kaip nesisteminėje analizėje aprašyta.

Jei tirpale yra nuosėdų, įpilama 0,2 tūrio 2 n HNO_3 ir užvirinama. Jei nuosėdos ne visai ištirpsta, jos nufiltruojamos, ištirpinamos koncentruotame HNO_3, ir tame tirpale ieškoma Bi^{3+} ir Hg^{2+}, kaip nesisteminėje analizėje.

Tirpalas be nuosėdų neutralizuojamas NaOH tirpalu, įpilama dar vienas tūris šarmų tirpalo, 1 ml H_2O_2, virinama 2 min. ir filtruojama.

Filtratas: AlO_2^-, CrO_4^{2-}, SnO_3^{2-}, ZnO_2^{2-}, AsO_4^{3-}. Neutralizuojama HCl, įdedama Na_2CO_3 ir filtruojama.

Nuosėdos: V ir VI grupių hidroksidai. Šildant ištirpinama HNO_3, įpilama kita tiek vandens ir filtruojama.

Nuosėdos: $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$. Apipylus H_2S vandeniu, susidaro oranžinis Sb_2S_5.

Filtratas: likusieji jonai. Įpilama 3 tūriai koncentruoto NH_4OH, šildoma ir filtruojama.

Filtratas: AsO_4^{3-}, CrO_4^{2-}. Chromatas ieškomas H_2O_2 reakcija (žr. 35 psk.). Arsenatas ieškomas Mg druskų reakcija (žr. 71 psk.).

Nuosėdos: aliuminio, alavo ir cinko hidroksidai. Ištirpinama HCl ir analizuojama, kaip 34 lent. aprašyta.

Filtratas: VI grupė. Nugarinama, neutralizuojama HCl. Jei išsiskiria nuosėdos, filtruojama, tirpinama HNO_3 ir ieškoma Hg 58 psk. reakcijomis.

Nuo HCl nuosėdų filtratas analizuojamas, kaip 164 psk.

Nuosėdos: V grupės (be Sb) hidroksidai. Suplaunama į mėgintuvėlį, įdedama H_2O_2, pašildoma, pridedama NH_4OH bei lygus tūris NH_4Cl tirpalo ir filtruojama. Filtrate Mg^{2+} ieškomas fosfatu (žr. 25 psk.).

Dalis nuosėdų ištirpinama HNO_3 ir Mn^{2+} ieškoma švino dioksidu (žr. 38 psk.). Kita nuosėdų dalis ištirpinama HCl ir rodanatu ieškomas Fe^{3+} (36 psk.), o stanitu — Bi (63 psk.).

Nesisteminė analizė. Beveik visus IV, V ir VI grupių katijonus galima surasti atskiromis reakcijomis, laikantis žemiau nurodytos ieškojimo tvarkos.

S t i b i u i surasti maždaug į 0,5 ml tiriamojo tirpalo (galima su nuosėdomis) įpilama HNO_3, pavirinama ir praskiedžiama keturiais vandens tūriais. Išsiskyrusios stibio hidroksido nuosėdos nufiltruojamos ir apipilamos H_2S vandeniu. Jei yra Sb, atsiranda oranžinė spalva (Sb_2S_3). Galima nufiltruotas stibio hidroksido nuosėdas perplauti vandeniu, ištirpinti kiek galima mažesniame koncentruoto HCl kiekyje ir atlikti metilo violetinio ar rodamino reakcijas (žr. 72 psk.).

G e l e ž i a i (2) rasti į truputį tiriamojo tirpalo (galima su nuosėdomis) įpilama trigubas tūris koncentruoto amoniako. Išsiskyrusios nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos ir ištirpinamos praskiestame HCl. Tirpale atliekamos kalio heksaciano-feriato ir dimetilglioksimo reakcijos (žr. 36 psk.).

Amoniakas čia nusodina Fe^{2+}, bet nenusodina Cu^{2+} ir Ni^{2+}, kenkiančių Fe^{2+} reakcijoms.

A l a v u i (2) rasti, kai nėra stibio, atliekamos gyvsidabrio dichlorido ar fosfomolibdato reakcijos (žr. 73 psk.) mėgintuvėlyje, o esant stibio, tos pačios reakcijos atliekamos lašų metodu.

G e l e ž i a i (3) rasti į truputį tiriamojo tirpalo įpilama lygūs tūriai amonio nitrato ar chlorido ir amoniako tirpalų, nufiltruojama ir išsiskyrusios nuosėdos gerai perplaunamos. Paskui jos tirpinamos praskiestame HCl, ir tirpale atliekamos kalio heksaciano-feroato ar rodanato reakcijos (žr. 36 psk.).

M a n g a n a s randamas švino dioksido reakcija (žr. 38 psk.).

K o b a l t a s surandamas kalio nitrito ar mikrokristaloskopine tetrarodano-merkuroato reakcija (žr. 39 psk.).

K a d m i u i ir v a r i u i rasti maždaug į 2 ml tirpalo įpilama toks pat tūris sieros rūgšties, įmetama keli kristaliukai natrio tiosulfato, pavirinama porą minučių ir filtruojama. Filtrate ieškoma kadmio, o nuosėdose — vario.

Filtratas lašinamas į labai praskiesto sieros vandenilio vandenį. Jei yra kadmio, išsiskiria geltonų CdS nuosėdų.

Nuosėdos filtre apipilamos praskiesta, karšta azoto rūgštimi, ir gautame tirpale atliekamos amoniako ir kalio geležies heksaciano-feroato reakcijos variui rasti (žr. 61 psk.).

Nikeliui rasti, nesant vario, atliekama dimetilglioksimo reakcija (žr. 40 psk.), tik prieš tai pridedama H_2O_2 ir pašildoma, kad susioksiduotų Fe^{2+}, kenkiąs nikeliui. Jei yra vario, tirpalas pašarminamas NaOH ir pašildomas iki virimo. Čia vario hidroksidas virsta amoniake netirpstančiu oksidu. Po to nuosėdos nufiltruojamos ir kelis kartus perplaunamos amoniaku, kuriame ištirpsta dalis nikelio. Amoniakiniame tirpale dimetilglioksimu randamas nikelis (žr. 40 psk.).

Cinkui ir chromui rasti tirpalas pašarminamas NaOH, pridedama H_2O_2, pašildoma ir filtruojama. Filtrato dalyje surandamas chromatas vandenilio peroksido reakcija (žr. 35 psk.). Kitoje filtrato dalyje surandamas cinkas kalio heksaciano-feroatu (parūgštinus acto rūgštimi) ar amonio tetrarodano-merkuroatu, parūgštinus sieros rūgštimi (žr. 37 psk.). Nesant Co^{2+}, Cu^{2+} ir Mn^{2+}, galima rasti cinką tetrarodano-merkuroatu pradiniame tirpale.

Arsenui rasti į truputį tirpalo įpilama Na_2CO_3 tirpalo, nuosėdos nufiltruojamos, filtratas parūgštinamas HCl, pavirinamas, kad išlėktų CO_2, ir surandamas arsenas Betendorfo, magnio druskų ar H_2S reakcijomis (žr. 71 psk.).

Gyvsidabris (2) surandamas lašų reakcija (žr. 58 psk.).

Bismutas, kai nėra stibio ir gyvsidabrio, randamas šarminiu $SnCl_2$ tirpalu (žr. 63 psk.). Jei tų metalų yra, bismutas atskiriamas.

Į paimtą bismutui rasti tirpalą įpilama dvigubas tūris 2 n sieros rūgšties, įmetama keli kristaliukai $Na_2S_2O_3$ ir porą minučių pavirinama. Išsiskyrę sulfidai nufiltruojami, perplaunami, ir filtre kelis kartus apipilami karšta, praskiesta azoto rūgštimi. Čia ištirpsta Bi ir Cu nitratai. Gautas tirpalas pašarminamas amoniaku ir nufiltruojamos $Bi(OH)_3$ nuosėdos, kurios perplaunamos praskiestu amoniaku, ištirpinamos azoto ar druskos rūgštyje; po to atliekama alavo dichlorido ar bet kuri kita 63 psk. aprašyta bismuto reakcija.

Aliuminis surandamas taip, kaip IV grupės analizėje (žr. 162 psk.).

Magniui rasti tirpalas parūgštinama HCl, įpilama lygus tūris natrio tiosulfato tirpalo, pavirinama 3 min. ir atsargiai pašarminama sodos tirpalu. Gautos hidroksidų, karbonatų ir sulfidų nuosėdos nufiltruojamos ir rūpestingai perplaunamos

karštu vandeniu. Po to nuosėdos filtre apipilamos amonio chlorido tirpalu, kuriame ištirpsta $Mg(OH)_2$. Tame tirpale magnis surandamas Na_2HPO_4 ar ortooksichinolino reakcijomis (žr. 25 psk.).

166. VISŲ KATIJONŲ GRUPIŲ MIŠINIO ANALIZĖ

Prieš pradedant katijonų analizę, patartina atlikti 38 lent. nurodytos reakcijos su 0,5—1 ml tiriamojo tirpalo, nes tos reakcijos duoda vertingų nurodymų apie kai kurių jonų nebuvimą tiriamojoje medžiagoje.

38 lentelė

Paruošiamosios reakcijos

	Tiriamojo tirpalo žymės	Nesantieji jonai
1	Tirpalas bespalvis (rodo nesant didesnių kiekių)	Co^{2+}, Cr^{3+}, Cu^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}
2	Tirpale nėra tamsių nuosėdų	Sn^{2+} drauge su Bi^{3+}, Hg^{2+} ir Hg_2^{2+}
3	Tirpalo reakcija neutrali	Sn, Bi, Hg, Sb
4	Nuo HCl nuosėdų neišsiskiria	Ag^{+}, Hg_2^{2+} (Pb^{2+})
5	Nuo H_2SO_4 nuosėdų neišsiskiria	Ba^{2+}, Pb^{2+}, Sr^{2+} (Ca^{2+})
6	Tirpalą pilant į ką tik paruoštą $SnCl_2$ tirpalą, nuosėdų neišsiskiria	Bi^{3+}, Hg^{2+}, Hg_2^{2+}

Kai tiriamajame tirpale yra nuosėdų, jose gali būti:
alavo, bismuto ir stibio druskų hidrolizės produktų;
gyvsidabrio (I), sidabro ir švino chloridų;
bario, kalcio, stroncio ir švino sulfatų;
daugumos IV—VI grupių katijonų hidroksidų.

Tokiu atveju į tiriamąjį mišinį pilama praskiestos azoto rūgšties ir šildoma iki virimo. Čia ištirpsta hidroksidai (be Sb ir iš dalies Sn). Neištirpusios nuosėdos nufiltruojamos, ir atskirai analizuojama tirpalas (filtratas) ir nuosėdos.

Nuosėdų analizė. Nuosėdose gali būti bario, gyvsidabrio (I), kalcio, sidabro, stibio, stroncio ir švino junginių.

Švinui rasti nuosėdos kelis kartus perplaunamos karštu vandeniu, ir gautame tirpale atliekama KJ reakcija (žr. 57 psk.).

Stibiui rasti nuosėdos, išplovus $PbCl_2$, šildomos kelias minutes su nedideliu kiekiu 6 n HCl ir filtruojamos. Filtratas

praskiedžiamas trigubu šalto vandens kiekiu. Išsiskyrusios nuosėdos (hidrolizė) apipilamos H_2S vandeniu. Esant stibio, nuosėdos įgauna oranžinę stibio sulfido spalvą.

Gyvsidabriui (I) rasti nuo švino chlorido ir stibio hidroksido atpalaiduotos nuosėdos apipilamos praskiestu NH_4OH tirpalu. Esant gyvsidabrio (I), nuosėdos pajuosta.

Sidabrui rasti amoniakinis gyvsidabrio reakcijos filtratas silpnai parūgštinamas praskiesta azoto rūgštimi. Jei yra sidabro, išsiskiria baltas AgCl.

Bariui, kalciui, stronciui ir švinui rasti likusios (radus Pb, Sb, Hg ir Ag) nuosėdos virinamos su soda. Tų metalų jonai surandami taip, kaip pirmųjų trijų grupių analizėje (161 psk.) aprašyta.

Tirpalo analizė. Tirpale gali būti visų šešių grupių katijonai.

Amonis, kalis ir natris surandami taip, kaip pirmosios grupės analizėje (žr. 158 psk.).

Gyvsidabriui (I), sidabrui ir švinui rasti į tiriamąjį tirpalą pilama perteklius praskiesto HCl, išsiskyrusios nuosėdos nufiltruojamos ir analizuojamos, kaip 159 psk. aprašyta.

Bariui, stronciui ir kalciui rasti į Hg_2Cl_2, AgCl ir $PbCl_2$ filtratą pridedama praskiestos sieros rūgšties, pašildoma apie 10 minučių ir nufiltruojama. Nuosėdos gerai perplaunamos, kad jose neliktų tirpių sulfatų. Perplautos nuosėdos virinamos su soda ir analizuojamos taip, kaip pirmųjų trijų grupių analizėje (žr. 161 psk.).

Kai tiriamajame tirpale esti mažai kalcio, jisai gali neišsiskirti kaip sulfatas ir likti filtrate. Kalciui rasti į truputį filtrato pridedama toks pat tūris alkoholio ar acetono $CaSO_4$ tirpumui sumažinti. Jei yra kalcio, išsiskiria baltos, kristalinės kalcio sulfato nuosėdos.

Nuo bario, kalcio, stroncio ir švino sulfatų likęs filtratas neutralizuojamas NaOH tirpalu, nugarinamas iki pusės tūrio ir analizuojamas, kaip ketvirtosios, penktosios ir šeštosios katijonų grupių mišinio analizėje aprašyta (žr. 165 psk.).

Pažymėtina, kad rūgščių-šarmų metodu sunkiausiai surandami aliuminio, bario, kalcio, magnio ir stroncio jonai. Todėl tiems jonams atskirti ir jų reakcijoms atlikti reikia labai rimtai pasiruošti.

XII. ĮVAIRIOS ANALIZĖS

167. TECHNINIAI METALAI IR LYDINIAI

Šių dienų technikoje vartojami tokie įvairūs metalai ir lydiniai, kad, juos analizuojant, tenka susidurti beveik su visais elementais. Techniniai metalai nebūna gryni, nors jų priemaišų esti dažnai ir labai nedaug. Metalų analizės uždavinys rasti priemaišas, o ne pagrindines lydinių dalis. Sistemine analize palyginti retai tesinaudojama, nes beveik visus metalus galima rasti atskiromis reakcijomis. Pirma atskiriamos priemaišos, nes jas visada adsorbuoja pagrindinių, sudedamųjų dalių nuosėdos. Dėl to, prieš pradėsiant analizę, rastina pagrindinės dalys. Tatai atliekama, nustatant metalo ar lydinio tipą. Dažniau vartojami lydiniai pagal jų savybes ir sudėtį skirstomi į keturis tipus, būtent: juodieji (Fe), spalvotieji (Cu), lengvieji (Al) ir sunkieji (Pb, Sn). Kadangi kiekvienas lydinių tipas kitaip analizuojama, analizė pradedama lydinio tipo nustatymu.

Susmulkintų lydinių tipas nustatoma šiomis reakcijomis:

a) trupinėlis lydinio apipilama keliais lašais 25% NaOH tirpalu. Po kelių minučių pradėjęs atsipalaiduoti vandenilis rodo **lengvąjį** aliuminio lydinį. Jei lydinys lengvas, bet iš šarmų neatpalaiduoja vandenilio, tai jo gabaliukas apipilamas 2 n acto rūgštimi. Pradėjęs atsipalaiduoti vandenilis rodo **lengvąjį** magnio lydinį;

b) trupinėlis lydinio šildomas su keliais koncentruoto HCl lašais. Po minutės (šildant) įlašinamas koncentruotos azoto rūgšties lašas, kad oksiduotųsi geležis. Dar po minutės į tirpalo lašą pridedamas amonio rodanato tirpalo lašas. Intensyvi raudona spalva rodo **juodąjį** (Fe) lydinį;

c) trupinėlis lydinio šildomas su 4 lašais pusiau praskiestos azoto rūgšties. Jei išsiskiria nuosėdų (H_2SnO_3, $HSbO_3$), nucentrifuguojama, ir centrifugatas perskiriamas į dvi dalis. Nepasidarius nuosėdų, skystis taip pat perskiriamas į dvi dalis.

Mėlyna tirpalo spalva (Cu^{2+}) rodo **spalvotąjį** lydinį. Į vieną tirpalo dalį įlašinama keli lašai koncentruoto amoniako. Intensyvi mėlyna spalva taip pat rodo **spalvotąjį** lydinį.

Į antrąją tirpalo dalį įpilama dvigubai daugiau vandens ir du lašu 2 n sieros rūgšties. Baltos švino sulfato nuosėdos rodo **sunkųjį** (Pb) lydinį.

Svarbiausių lydinių sudėtis ir savybės

Lydiniai	Sudėtis	Spalva	Kur jie tirpsta
Juodieji: plienas, ketus, ferolydiniai, ultrakietieji lydiniai	Fe, Mn, Ni, Cr, V, Co, Mo, W, Cu, Al, Ti, C, P, Si, S	Nuo pilkos iki juodos	HCl, H_2SO_4, HCl+HNO_3
Spalvotieji: skaistvaris, žalvaris, naujasidabris	Cu, Zn, Sn, Pb, Ni, Al, Sb, Mn, Fe, P	Geltona, balta	HNO_3
Lengvieji: duraliuminis, magnalis, elektronas	Al, Mg, Cu, Mn, Si, Zn, Ca, Cd, Ni, Fe, Sn	Balta	NaOH, HCl, H_2SO_4
Sunkieji: babitas, lydmetalis, spaustuvinis metalas	Pb, Sn, Sb, Cu, Cd, Zn, Ca, Fe, Na	Pilka, balta	HNO_3

Kompaktinių lydinių tipas nustatoma šitaip:

a) ant nuvalyto metalo paviršiaus užlašinamas lašas 10% KSCN tirpalo druskos rūgštyje. Raudona $Fe(SCN)_3$ spalva rodo esant plieną;

b) ant nuvalyto metalo paviršiaus lašinamas lašas pusiau praskiesto HCl ir po kurio laiko lašas $K_4[Fe(CN)_6]$ tirpalo. Mėlynos $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ nuosėdos rodo esant plieną;

c) ant nuvalyto metalo paviršiaus lašinamas lašas 10% HCl ir po minutės — trys lašai amoniako. Tamsiai mėlyna $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ spalva rodo esant skaistvarį ar žalvarį, o baltos $PbCl_2$ nuosėdos — kurį nors švino lydinį;

d) ant nuvalyto metalo paviršiaus užlašinamas lašas 3% $Fe_2(SO_4)_3$ tirpalo, parūgštinto sieros rūgštimi. Staigus burbuliukų atsipalaidavimas ir rudų geležies oksidruskų nuosėdų išsiskyrimas rodo esant aliuminio ar magnio lydinį;

e) ant nuvalyto metalo paviršiaus užlašinama 2 lašai 20% NaOH tirpalo. Po kelių sekundžių pradėjęs atsipalaiduoti vandenilis rodo esant aliuminį arba jo lydinį. Magnio lydiniai, plienas, skaistvaris ir žalvaris tos reakcijos nerodo.

Imama 0,05—0,5 g lydinio, apipilama praskiestu H_2SO_4 ir šildoma, kol nustoja atsipalaiduoti vandenilio burbuliukai. Po to pakartotinai lašinama koncentruotos azoto rūgšties ir šildoma, kol nustoja putoti ir pradingsta juodi taškai, t. y. suyra karbidai. Lėkštelės turinys perpilamas į kūginį mėgintuvėlį, centrifuguojamas, ir nuosėdos perplaunamos vandeniu su druskos rūgštimi.

Nuosėdos: $H_2WO_4(H_2SiO_3)$. Jos apipilamos koncentruotu HCl, įmetama gabaliukas Zn ir palaukiama. Esant W, pasidaro mėlynų W_2O_5 nuosėdų.

Centrifugatas: Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, MoO_4^{2-}, VO_3^-. Į tirpalą pridedama koncentruotos sieros rūgšties ir garinama, kol ima lėkti baltas SO_3 (pašalinama HNO_3). Paskui analizuojama taip, kaip 154 psk. aprašyta.

Ferolydiniai (ferosilicis, ferochromas ir kiti) dažnai netirpsta rūgštyse. Tuomet jie sulydomi geležiniame tiglyje su Na_2O_2 arba šildomi platininiame tiglyje su HF, HNO_3 ir H_2SO_4 mišiniu. Dažnai ferolydiniai suyra, lydomi su $K_2S_2O_7$ (žr. 146 psk.).

Suardžius ferolydinį, gautasis lydalas tirpinamas karštame vandenyje, ir tirpale ieškoma metalų, sudarančių anijonus, o katijonų ieškoma rūgštyse ištirpintose nuosėdose (žr. 154 psk.).

Kai nereikia atlikti pilnos lydinio analizės, atskiri elementai surandami taip, kaip pliene.

Plieno analizė. Visos sudedamosios plieno dalys randamos žemiau aprašytomis atskiromis reakcijomis.

Manganui rasti kruopelė plieno ištirpinama praskiestoje sieros rūgštyje. Į 5 ml tirpalo įpilama 2 ml H_3PO_4, 1 ml 0,1 n $AgNO_3$, įmetami keli kristaliukai $K_2S_2O_8$ ir sušildoma. Jei yra mangano, atsiranda vyšnios spalva (MnO_4^-).

Manganas surandamas feromangane taip, kaip pliene, tik lydinys tirpinamas pusiau praskiestoje azoto rūgštyje. Čia galima atlikti ir tokią reakciją. Į 1 ml tirpalo, gauto ištirpinus lydinį, dedama $KClO_3$ ir pavirinama. Jei yra mangano, išsiskiria rudos MnO_2 nuosėdos.

Chromui rasti kruopelė plieno ištirpinama praskiestoje sieros rūgštyje. Į tirpalą dedama sidabro nitrato, kalio persulfato ir virinama, kol nustoja atsipalaiduoti deguonies burbuliukai. Po

to ataušinama, pridedama eterio, 3% H_2O_2 tirpalo ir atsargiai maišoma. Jei yra chromo, skysčio paviršiun išplaukia mėlynai nudažytas eteris.

Chromas surandamas rūgštyse tirpstančiame ferochrome tokiu pat būdu, kaip ir pliene, tik, prieš dėsiant sidabro nitratą, tiriamasis tirpalas praskiedžiamas vandeniu iki 100 ml.

Rūgštyse netirpstąs ferochromas smulkiai sutrinamas ir jo 0,1 g geležiniame ar nikeliniame tiglyje sulydoma su 1 g Na_2O_2. Iš pradžių lydoma atsargiai, vėliau gerokai pakaitinama, kad lydalas taptų vienodas. Paskui ataušinama, šildoma ir virinama vandenyje. Hidroksidų nuosėdos nufiltruojamos, dalis filtrato silpnai parūgštinama sieros rūgštimi, ir atliekama H_2O_2 reakcija chromatui rasti (žr. 35 psk.).

Variui rasti kruopelė plieno ištirpinama praskiestoje sieros rūgštyje, pridedama tiek amoniako, kad tirpalas liktų tik silpnai rūgštus. Į tokį tirpalą įmerkiama nuvalyta geležinė viela. Po kurio laiko varis išsiskiria kaip raudonos nuosėdos. Jos nufiltruojamos, perplaunamos ir ištirpinamos 2 n azoto rūgštyje. Tirpale surandamas varis amoniako ar kalio heksacianoferoato reakcijomis (žr. 61 psk.).

Nikeliui rasti plieno paviršius nuvalomas dilde ar stikliniu popieriumi ir užlašinamas 20% azoto rūgšties lašas. Po 5 minučių uždėtasis lašas nusiurbiamas pipete, perkeliamas ant filtravimo popieriaus ir pridedamas dimetilglioksimo tirpalo lašas. Jei yra nikelio, dėmės pakraščiai parausta. Čia reikalingas dimetilglioksimas paruošiamas taip: 6 g vyno rūgšties ištirpinama 90 ml koncentruoto amoniako ir pridedama 10 ml 1% alkoholinio dimetilglioksimo tirpalo.

Kobaltui rasti apie 0,5 g drožlių ištirpinama pusiau praskiestame HCl. Nuo daug kobalto tirpalas pamėlynuoja.

Jei yra daug Cr ar Ni, tirpalas oksiduojamas HNO_3, ir nusodinama Fe ir Cr vandenyje išplaktu ZnO. Paskui filtruojama. Rausva filtrato spalva rodo kobaltą. Nikelis paslepia spalvą. Tokiu atveju filtrato dalis silpnai parūgštinama acto rūgštimi, įpilama 10 ml 25% NH_4SCN, sumaišoma, pridedama 10 ml amilo alkoholio ir eterio mišinio ir suplakama. Mėlyna eterio spalva rodo kobaltą.

Volframui rasti apie 0,5 g metalo drožlių ištirpinama 20 ml pusiau praskiestame HCl ir lašinama HNO_3, kol nustoja putoti.

Paskui šildoma, kol išlekia azoto oksidai, pridedama 25 ml karšto vandens ir vėl pašildoma keliolika minučių. Jei yra volframo, išsiskiria geltona volframo rūgštis.

Vanadžiui rasti apie 0,5 g metalo drožlių ištirpinama 12 ml 25% H_2SO_4, pridedama 0,3 g amonio persulfato ir pavirinama, kad suirtų persulfato perteklius. Į ataušintą tirpalą pilama 2,5 ml koncentruotos fosforo rūgšties ir ant mišinio viršaus atsargiai užpilama 3 ml 3% H_2O_2. Esant vanadžio, sluoksnių susidūrime atsiranda vanadžio perrūgšties rudas žiedas.

Kai pliene yra chromo, jam oksiduoti dedama 1,5 g persulfato, virinama 15 minučių, ataušinama, įpilama H_2O_2, ir skystis suplakamas su eteriu. Mėlynas eterio sluoksnis rodo chromą, o geltonas vandeninis tirpalas — vanadį.

Molibdenui rasti apie 0,3 g metalo drožlių ištirpinama 20 ml 20% sieros rūgšties, oksiduojama HNO_3, virinama, kol išlekia azoto oksidai. Po to ataušinama, pridedama 5 ml 5% amonio rodanato ir 10 ml alavo dichlorido tirpalo. Jei yra molibdeno, tirpalas nusidažo rausvai. Ši spalva ekstrahuojama eteriu.

Alavo dichlorido tirpalas paruošiamas taip: sumaišoma 25 g druskos su 20 ml koncentruoto HCl ir, kai ištirpsta, įpilama 80 ml vandens.

Molibdenui rasti feromolibdene 0,1 g smulkaus lydinio ištirpinama 5 ml praskiesto HNO_3, įpilama 7 ml 30% sieros rūgšties, garinama ir šildoma, kol ima lėkti balti SO_3 dūmai. Kai ataušta, praskiedžiama vandeniu iki 20 ml. Į dalį tirpalo dedama amoniako, kol nebepradingsta pasidarančios drumzlės. Paskui pilama fosforo rūgšties, KSCN tirpalo ir įmetama keli kristaliukai alavo dichlorido. Jei yra molibdeno, atsiranda rausva spalva.

Titanui rasti apie 0,5 g metalo drožlių ištirpinama 40 ml 25% H_2SO_4. oksiduojama azoto rūgštimi, garinama, kol ima lėkti SO_3 dūmai, ataušinama, atsargiai pripilama 50 ml karšto vandens ir šildoma, kol ištirpsta išsiskyrusios druskos. Po to ataušinama ir į 10 ml tirpalo įpilama 5 ml koncentruoto H_3PO_4 ir 5 ml 3% H_2O_2. Jei yra titano, atsiranda geltona spalva.

Kai lydinyje esti vanadžio, pastarasis paslepia titano spalvą. Tokiu atveju, atlikus titano reakciją, į tirpalą įpilama $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ tirpalo, kuris suardo rudus vanadžio junginius, bet palieka geltoną titano junginių spalvą.

Analizuojant nerūdijantį plieną, mėlyna chromo spalva paslepia titano junginių geltoną spalvą. Tokiu atveju ištirpintame metale chromas oksiduojamas iki chromato 25% Na_2O_2 tirpalu, nusėdę titano ir geležies hidroksidai nufiltruojami, gerai perplaunami, ištirpinami sieros rūgštyje, ir tirpale atliekama titano reakcija.

Cirkoniui rasti apie 1 g metalo drožlių ištirpinama praskiestame H_2SO_4, oksiduojama azoto rūgštimi, garinama iki SO_3 dūmų, ataušinama, atsargiai pripilama 100 ml vandens, šildoma, kol druskos ištirpsta. Paskui nufiltruojamos netirpios silicio ir volframo rūgštys, filtratas užvirinama, pridedama 3 g Na_2SO_3 (geležiai redukuoti), virinama 10 minučių, įpilama 50 ml 10% dinatrio hidrofosfato ir maišoma porą minučių. Jei yra cirkonio, išsiskiria baltų cirkonio fosfato nuosėdų.

Siliciui rasti ištirpinamas metalas, ir išskiriamos silicio ir volframo rūgštys taip, kaip volframo radime aprašyta. Virinant gautas nuosėdas amonio hidrokside, ištirpsta volframo rūgštis, o lieka neištirpusi balta silicio rūgštis.

169. LENGVŲJŲ LYDINIŲ ANALIZĖ

Tai analizei pilnai atlikti apie 0,1 g lydinio drožlių apipilama keliais lašais vandens ir laikas nuo laiko įlašinama koncentruoto HCl. Kai reakcija sustoja, įlašinama keli lašai koncentruoto HNO_3 ir pašildoma, kad ištirptų varis bei kitos priemaišos ir kad pasišalintų azoto oksidai. Paskui įpilama 2 ml vandens ir analizuojama taip, kaip 83 psk. aprašyta. Kai lydinys netirpsta rūgštyje, analizuojama, kaip 40 lentelėje nurodyta.

Analizuojant kai kuriuos aliuminio lydinius (siluminą), lieka neištirpusių tamsių laisvo silicio nuosėdų, kurios nufiltruojamos ar atskirai analizuojamos. Silicis ištirpinamas, virinant koncentruotame NaOH tirpale. Čia pasidariusiame natrio silikate surandama silicio rūgštis (žr. 95 psk.).

Lengvuosiuose lydiniuose galima rasti visas jų sudedamąsias dalis žemiau aprašytomis atskiromis metalų reakcijomis.

Alavui ir aliuminiui rasti lydinio kruopelės ištirpinamos druskos rūgštyje, ir metalai surandami taip, kaip sunkiųjų lydinių analizėje aprašyta (žr. 170 psk.).

Lengvųjų (Al) lydinių analizės schema

Trupinėlis lydinio kūginiame mėgintuvėlyje apipilama 0,5 ml 25% NaOH, įlašinama 2 lašai Na_2CO_3 tirpalo ir, kiek palaukus, šildoma vandens vonioje, kol nustoja skirtis burbuliukai. Nuosėdos centrifuguojamos ir vieną kartą perplaunamos vandeniu.

Nuosėdos: Cu, Fe, Mg, Ni, $CaCO_3$. Nuosėdos ištirpinamos, šildant su keliais lašais koncentruoto HNO_3. Vienoje tirpalo dalyje atitinkamomis reakcijomis galima rasti Cu^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}. Likusi tirpalo dalis šarminama NH_4OH, pridedama NH_4Cl ir amonio sulfido ar H_2S (žr. 55 psk.). Nuosėdos centrifuguojamos.	Centrifugatas: AlO_2^-, SnO_2^{2-}, ZnO_2^{2-}. Tirpalas parūgštinamas HCl ir leidžiama sieros vandenilio. Paskui nuosėdos centrifuguojamos ir perplaunamos.

Nuosėdos: CuS, MnS, NiS, Fe_2S_3. Ištirpinama šildant praskiestame HNO_3, ir randami metalai čia aprašytomis atskiromis reakcijomis	Centrifugatas: Ca^{2+}, Mg^{2+}. Tirpalas parūgštinama acto rūgštimi, nugarinama iki mažo tūrio, pašalinama išsiskyrusi S ir surandama Ca ir Mg čia aprašytomis reakcijomis	Nuosėdos: SnS. Jos ištirpinamos, šildant koncentruotame HCl, ir surandama Sn^{2+} (žr 73 psk.).	Centrifugatas: Zn^{2+}, Al^{3+}. Tirpalas virinamas, kad išlėktų H_2S, ir surandama Al^{3+} ir Zn^{2+} 54 psk. aprašytomis reakcijomis.

Fosforui, kalciui, kaliui ir natriui rasti lydinys tirpinamas druskos ar azoto rūgštyje arba tų rūgščių mišinyje. Tirpalas sausai išgarinamas, o liekanos tirpinamos druskos arba azoto rūgštyje. To paties tirpalo atskirose dalyse surandami visi keturi elementai.

Fosforui rasti tirpalo lašas garinamas su HNO_3, liekana ištirpinama pusiau praskiesto HNO_3 laše, paskui įmetamas kristaliukas amonio nitrato ir įlašinamas lašas amonio molibdato tirpalo. Jei yra fosforo, išsiskiria geltonos nuosėdos (žr. 94 psk.).

Kalciui rasti atliekama 30 psk. aprašyta mikrokristaloskopinė reakcija.

Kaliui rasti atliekama natrio heksanitro-kobaltiato reakcija (žr. 23 psk.).

Natriui rasti atliekama 22 psk. aprašyta mikrokristaloskopinė reakcija.

Variui rasti lydinio kruopelė ištirpinama nedideliame praskiesto HCl kiekyje. Ant filtravimo popieriaus gabaliuko užlašinama du lašai 10% kalio-natrio tartrato, lašas tiriamojo tirpalo ir laikoma amoniako garuose, kol popierius įgauna silpną NH_3 kvapą. Po to įvairiose dėmės vietose užlašinama trys lašai 10% $K_4[Fe(CN)_6]$. Jei yra vario, atsiranda raudona vario heksaciano-feroato spalva, kurios intensyvumas didėja nuo acto rūgšties lašo.

Geležiai rasti lydinio kruopelė ištirpinama praskiestame HCl, įpilama HNO_3 ir pašildoma, kad Fe^{2+} oksiduotųsi. Tirpalas tiek neutralizuojamas šarmais, kad likutų silpnai rūgštus. Tokio tirpalo lašas užlašinamas ant filtravimo popieriaus, o ant gautos dėmės lašinamas lašas 10% $K_4[Fe(CN)_6]$ tirpalo. Jei yra geležies, atsiranda mėlyna Berlyno mėlynojo spalva.

Cinkui rasti lydinio kruopelė ištirpinama praskiestame HCl ar H_2SO_4. Į kelis lašus tirpalo pridedama NH_3 perteklius, pašildoma ir hidroksidų nuosėdos nufiltruojamos ar nucentrifuguojamos. Filtratas surenkamas porcelianiniame tiglyje, įlašinama 3 lašai 5% alkoholinio rezorcino tirpalo ir pašildoma iki virimo. Esant cinko, skystis nusidažo mėlynai.

Manganui rasti lydinio kruopelė ištirpinama azoto rūgštyje. Jei lydinys netirpsta azoto rūgštyje, jis ištirpinamas druskos rūgštyje. Paskui keli tirpalo lašai garinama su lašu sieros rūgšties, kad išlėktų chloro vandenilis. Liekana ištirpinama azoto rūgštyje, įdedama kieto natrio bismutato ir pašildoma. Jei yra mangano, tirpalas nusidažo rausva $HMnO_4$ spalva.

Magniui rasti lydinio kruopelė ištirpinama 1 ml NaOH tirpalo, ir nufiltruojama. Nuosėdos perplaunamos ir pačiame filtre ištirpinamos 2 ml HCl. Gautasis tirpalas silpnai pašarminamas NH_4OH, ir išsiskyrusios nuosėdos nufiltruojamos. Į filtratą įlašinamas lašas 10% Na_2HPO_4. Jei yra Mg, išsiskiria pro mikroskopą matomi (žr. 25 psk.) kristalai

Kadmiui rasti lydinio kruopelė ištirpinama sieros rūgštyje. Jei lydinys toje rūgštyje netirpsta, jis tirpinamas druskos ar azoto rūgštyje. Paskui pašalinami chloridai ir nitratai, garinant su sieros rūgšties pertekliumi iki SO_3 dūmų.

Trys lašai sulfatinio tirpalo lašinama ant objektinio stiklelio ir sausai išgarinama. Sausa liekana suvilgoma vienu lašu 10% H_2SO_4 ir pridedamas lašas brucino tirpalo (1 : 3 sieros rūgštyje). Jei yra kadmio, tuojau ar po kelių minučių išsiskiria pro mikroskopą matomi adatėlių pavidalo kristalai.

Nikelis surandamas dimetilglioksimu, kaip 170 psk. aprašyta, bet reakcija atliekama acto rūgšties tirpale. Tam tikslui į tiriamąjį tirpalą pridedamas perteklius natrio acetato, kuris sujungia mineralinę rūgštį ir jos vietoje atpalaiduoja acto rūgštį. Reagentas — 1% dimetilglioksimo tirpalas acto rūgštyje.

Titanui rasti lydinio kruopelė ištirpinama druskos ar sieros rūgštyje. Trys lašai tirpalo dedama į tiglį, įlašinama du lašai fosforo rūgšties (geležiai sujungti) ir du lašai 30% H_2O_2. Esant titano, atsiranda raudonai oranžinė ar geltona spalva.

Silicio junginiai su lengvaisiais metalais (silicidai) suyra, tirpinami HCl. Čia silicis išlekia kaip silanas. Siliciui rasti lydinys tirpinamas azoto ir druskos rūgščių mišinyje, kuris oksiduoja silicį iki silicio rūgšties. Silicio rūgštis nufiltruojama, ištirpinama šildant 6 n NaOH tirpale, ir atliekamos silicio rūgšties reakcijos (žr. 95 psk.).

Karborundo (SiC) rūgštys neveikia. Jį galima paversti silikatu, lydant su NaOH sidabriniame tiglyje.

170. SPALVOTŲJŲ IR SUNKIŲJŲ LYDINIŲ ANALIZĖ

Analizuojamąjį lydinį galima ištirpinti azoto rūgštyje ar azoto ir druskos rūgščių mišinyje. Gautasis tirpalas bei nuosėdos analizuojamos, kaip katijonų analizėje 83 psk. aprašyta. Tačiau žymiai greičiau galima atlikti jų analizę, ieškant atskirų metalų būdingomis reakcijomis.

Geležis, manganas, titanas ir varis randami kaip lengvuosiuose lydiniuose (žr. 169 psk.).

Alavui rasti lydinio kruopelė ištirpinama azoto rūgštyje su trupučiu druskos rūgšties. Skaidraus tirpalo lašas lašinamas ant objektinio stiklelio ir sausai išgarinamas. Dar šiltos liekanos suvilgomos lašu pusiau praskiesto HCl. Kai atausta, įmetama pora kristaliukų rubidžio ar cezio chloridų. Jei yra alavo, išsiskiria bespalviai kubai (žr. 73 psk.).

Aliuminiui rasti bronzoje lydinio kruopelė ištirpinama HNO_3, ir dalis tirpalo sausai išgarinama porcelianiniame tiglyje. Liekanos ištirpinamos druskos rūgštyje, ir įmetamas gabaliukas magnio, kuris tirpdamas išskiria varį. Ant filtravimo popieriaus užlašinama po lašą $K_4[Fe(CN)_6]$ tirpalo ir nusistojusio, nefiltruoto tiriamojo tirpalo. Popierėlis palaikomas amoniako garuose, ir dėmės kraštuose užlašinama keli lašai alizarino raudonojo. Jei yra aliuminio, atsiranda violetinė spalva. Aliuminio alizarinato spalva tampa ryškesnė, pridėjus lašą 5% acto rūgšties ir išdžiovinus popierėlį.

Bismutui rasti bronzoje lydinio kruopelė ištirpinama azoto rūgštyje. Tirpalo dalis neutralizuojama amoniaku iki silpnai rūgščios reakcijos. Ant filtravimo popieriaus dedamas tiošlapalo kristaliukas, kuris suvilgomas neutralaus ar silpnai rūgštaus tiriamojo tirpalo lašu. Esant bismuto, iš pradžių tiošlapalo kristaliukas, o paskui ir popierius nusidažo geltona $BiCl_3 \cdot n(NH_2)_2CS$ spalva.

Cinkui rasti lydinio kruopelė ištirpinama HNO_3. Tirpalo dalis sausai išgarinama, liekana ištirpinama druskos rūgštyje, ir įmetamas gabaliukas magnio, kuris tirpdamas išstumia varį. Filtruojama. Penki lašai filtrato įlašinama į tiglį, pridedama trys lašai 5% alkoholinio rezorcino tirpalo ir pašildoma iki virimo. Jei yra cinko, tuojau ar po minutės atsiranda mėlyna spalva.

Nikeliui rasti lydinio kruopelė ištirpinama azoto rūgštyje. Ant filtravimo popieriaus užlašinama 2 lašai 10% Na_2HPO_4 tirpalo. Į gautos dėmės vidurį lašinamas tiriamojo tirpalo lašas, o ant jo — vienas lašas dinatrio hidrofosfato. Popierėlis laikomas dvi minutes amoniako garuose, ir po to užlašinamas lašas 1% alkoholinio dimetilglioksimo tirpalo. Jei yra nikelio, atsiranda raudonas žiedas.

Fosfatas sulaiko dėmės viduryje nelabai tirpius kitų metalų junginius, o tirpesni nikelio junginiai prasisunkia į dėmės pakraščius.

Stibiui rasti lydinio kruopelė ištirpinama azoto ir druskos rūgščių mišinyje. Tirpalo lašas užlašinamas ant objektinio stiklelio ir sausai išgarinamas; liekana ištirpinama karštos druskos rūgšties laše, ataušinama, pridedamas lašas 10% KJ (Sb^{5+} redukuojasi iki Sb^{3+}) ir keli kristaliukai CsCl. Jei yra stibio,

išsiskiria matomos pro mikroskopą šešiakampės plokštelės (žr. 72 psk.).

Esant mažai stibio, kristalų nepasidaro. Tuomet leidžiama lašui išdžiūti, įlašinamas lašas vandens ir stebima pro mikroskopą.

Švinui rasti lydinio kruopelė ištirpinama azoto rūgštyje, ir atliekama mikrokristaloskopinė ar lašų reakcija, kaip 57 psk. aprašyta.

41 lentelė

Spalvotųjų (Cu) lydinių analizės schema

Trupinėlis (apie 0,05 g) lydinio kūginiame mėgintuvėlyje ne iš karto apipilama 15 lašų koncentruoto HNO_3. Kai sustoja reakcija ir pasidaro nuosėdų, įlašinama 5 lašai NH_4NO_3 tirpalo ir šildoma ant vandens vonios, kol lydinys ištirpsta (nesant nuosėdų, nededama NH_4NO_3). Jei lieka nuosėdų, nucentrifuguojama ir perplaunama vandeniu su NH_4Cl.

Nuosėdos: H_2SnO_3, $HSbO_3$. Šildoma kelias minutes su keliais lašais koncentruoto HCl, ir gautame tirpale surandamas Sb ir Sn kuria nors iš 72 ir 73 psk. aprašytų reakcijų. Pažymėtina, kad Sn čia esti keturvalentis.	Centrifugatas: Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}. Į tiglį su tirpalu lašinama 6 lašai 2 n H_2SO_4 ir garinama, kol ima lėkti baltas SO_3 (pašalinama HNO_3). Kai ataušta, pripilama 1 ml vandens, perpilama į kūginį mėgintuvėlį ir centrifuguojama.	
	Nuosėdos: $PbSO_4$. Ištirpinama, šildant 30% amonio acetate, ir atliekama KJ ar K_2CrO_4 reakcija (žr. 57 psk.).	Centrifugate nusodinami Cu ir Cd sieros vandeniliu, centrifuguojama ir perplaunama.
		Nuosėdos (CuS, CdS) ištirpinamos, šildant su koncentruotu HNO_3, pašarminama NH_3, ir surandamas Cu ir Cd taip, kaip 27 lent. nurodyta.
		Centrifugatas garinamas (pašalinama H_2S), šildomas su 2—3 lašais koncentruoto HNO_3 (Fe^{2+} oksiduoti), ir surandama Zn, Mn, Ni, Al ir Fe taip, kaip 29 lent.

Spalvotuose lydiniuose, be metalų, gali pasitaikyti arseno, fosforo ir silicio. Tie elementai randami, ištirpinus lydinį azoto rūgštyje. Fosforas ir silicis (žr. 40 lent.) patenka čia prie alavo

ir stibio rūgščių. Ištirpinus jas HCl, fosforo rūgštis patenka į tirpalą, o silicio rūgštis lieka nuosėdose. Silicis ir fosforas surandami taip, kaip lengvųjų lydinių analizėje (žr. 169 psk.) aprašyta.

Arsenas čia patenka prie vario ir kadmio. Jis surandamas, kaip 82 psk. aprašyta.

Sunkiuosiuose lydiniuose galima rasti visus metalus atskiromis reakcijomis, bet patikimesnių duomenų gaunama, analizuojant pagal 42 lent. pateiktą schemą.

42 lentelė

Sunkiųjų (Pb, Sn) lydinių analizės schema

Trupinėlis (apie 0,03 g) lydinio kuginiame mėgintuvėlyje apipilama 15 lašų koncentruoto HNO_3, pašildoma kelias minutes vandens vonioje, įlašinama 10 lašų vandens, 5 lašai NH_4NO_3 ir vėl šildoma vandens vonioje, kol lydinys suyra. Nuosėdos centrifuguojamos ir vieną kartą perplaunamos karštu vandeniu su NH_4Cl.

Nuosėdos: H_2SnO_3 ir $HSbO_3$. Jose randamas Sb ir Sn taip, kaip spalvotųjų lydinių analizėje (žr. 41 lent.).	Centrifugatas: Pb^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}. Įlašinama 12 lašų 2 n H_2SO_4 ir nuosėdos centrifuguojama.	
	Nuosėdos: $PbSO_4$. Jos ištirpinamos ir surandamas Pb taip, kaip spalvotųjų lydinių analizėje (žr. 41 lent.).	Centrifugatas: Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{3+} (dalis Pb). Skystis garinamas tiglyje, kol ima lėkti baltas SO_3. Kai ataušta, įpilama 1 ml H_2O, perpilama į kūginį mėgintuvėlį ir nucentrifuguojama $PbSO_4$ likučiai. Centrifugatas analizuojama taip, kaip spalvotųjų lydinių analizėje (žr. 41 lent.).

171. AUKSO, SIDABRO IR PLATINOS LYDINIAI

Sidabro lydiniuose beveik visada esti žymesni vario kiekiai, o aukso lydiniuose būna vario ar sidabro. Platinos lydiniuose, paprastai, esti tik platinos šeimos metalų.

Sidabro lydiniai ištirpinami azoto rūgštyje, ir sidabras randamas druskos rūgšties reakcija (žr. 56 psk.). Kiti metalai randami AgCl filtrate (žr. 170 psk.).

Aukso lydiniai, turį daugiau kaip 50% aukso, netirpsta atskirose rūgštyse, bet ištirpsta azoto ir druskos rūgščių mišinyje. Aukso priemaišų turintieji lydiniai tirpsta azoto rūgštyje, palikdami neištirpusį, smulkų auksą. Gerai paauksuoti lydiniai taip pat netirpsta azoto rūgštyje. Tačiau sužalojus aukso sluoksnį, azoto rūgštis suardo ir tirpina lydinį, palikdama geltoną auksą.

Maži aukso kiekiai lydiniuose surandama, ištirpinus juos azoto rūgštyje. Auksas ir alavo bei stibio hidroksidai čia lieka neištirpę. Nuosėdos nufiltruojamos, gerai perplaunamos vandeniu ir tirpinamos druskos rūgštyje. Likusios aukso nuosėdos nufiltruojamos, perplaunamos ir sudeginamos drauge su filtru platininėje kilpelėje ar tiglyje. Paskui pelenai ištirpinami azoto ir druskos rūgščių mišinyje, ir tirpale atliekama kuri nors aukso reakcija (žr. 59 psk.).

Analizei imamas lydinio kiekis priklauso nuo esamo jame aukso kiekio. Kartais pavyksta rasti auksą tik 5—10 g lydinio.

172. MINERALŲ IR UOLIENŲ ANALIZĖ

Karbonatai, oksidai, silikatai, sulfidai ir sulfatai sudaro dažniausiai aptinkamus mineralus ir uolienas. Jų analizė atliekama bendromis katijonų ir anijonų analizės schemomis. Čia aprašyti tik atskiri analizės momentai, leidžią sutrumpinti analizę ir spręsti apie analizuojamos medžiagos prigimtį.

Karbonatai

Karbonatai, apipilti pusiau praskiestu HCl, gausiai atpalaiduoja anglies dioksido burbuliukų.

Klintys, veikiamos šaltu 2% HCl ar 5% CH_3COOH, atpalaiduoja CO_2. Dolomitas ir magnezitas tomis sąlygomis nereaguoja. Klintys apsitraukia raudonai rudu apnašu, apipylus jas 10% $Fe_2(SO_4)_3$ tirpalu. Magnezitas ir dolomitas čia taip pat nereaguoja.

Magnezitui pažinti uolienos gabaliukas dedamas į 3 lašus karšto, šarminio difenilkarbazido tirpalo. Po 5 minučių tirpalas nusiurbiamas pipete, ir uoliena plaunama karštu vandeniu, kol vanduo tampa bespalvis. Magnezitas nusidažo raudonai violetine spalva. Klintys ir dolomitas čia lieka bespalviai.

Analizuojant suminėtąsias karbonatines uolienas, apie 1 g medžiagos smulkiai sutrinama grūstuvėje ir tirpinama 15 ml pusiau praskiesto HCl, į kurį įlašinta keli lašai HNO_3. Nepaisant neištirpusių silikatų, pridedama NH_4Cl, pašarminama amoniaku, užvirinama, ir neištirpusios liekanos nufiltruojamos kartu su geležies bei aliuminio hidroksidais. Paskui nuosėdos perplaunamos vandeniu su trupučiu NH_4Cl.

Filtratas parūgštinamas HCl, įpilama amonio oksalato tirpalo, sušildoma ir pašarminama amoniaku. Jei yra kalcio, išsiskiria baltos CaC_2O_4 nuosėdos, kurios ir nufiltruojamos. Filtratas parūgštinamas HCl, pridedama Na_2HPO_4 tirpalo ir pašarminama amoniaku. Esant magnio, išsiskiria baltos $MgNH_4PO_4$ nuosėdos. Palyginus kalcio oksalato ir magnio amonio fosfato nuosėdų kiekius, galima spręsti apie analizuotos uolienos prigimtį, nes klintyse magnis, o magnezite kalcis tėra kaip priemaišos. Kalcio ir magnio kiekiai dolomite yra beveik vienodi.

Analizuojamieji kitų metalų karbonatai ištirpinami HCl ir HNO_3, ir atliekama sisteminė katijonų analizė.

Oksidai

Gamtiniai oksidai, kaip SiO_2 (smėlis), SnO_2 (kasiteritas), Al_2O_3 (korundas ir į jį panašus boksitas), Cr_2O_3, Fe_2O_3 (hematitas), Fe_3O_4 (magnetitas) ir TiO_2 (rutilas), netirpsta rūgštyse. Tų medžiagų suardymas ir ištirpinimas priklauso nuo jų sudėties. Todėl pirmiausia reikia atlikti paruošiamąsias reakcijas (žr. 139—144 psk.), paskui medžiagą suardyti (žr. 146 psk.) ir tik tada analizuoti.

Silikatai

Silikatuose, be silicio oksido, paprastai esti vienas ar keli pirmųjų trijų analizinių grupių metalai. Tą patį galima pasakyti ir apie techninius silikatus, pvz. cementą, šlakus, emalį ir stiklą. Visi silikatai skirstomi į tris tipus, būtent:

1. Vandenyje tirpūs silikatai yra šarminių metalų druskos, gaunamos lydant SiO_2 su šarminių metalų hidroksidais ar karbonatais.

2. Vandenyje netirpūs, bet rūgščių suardomieji silikatai. Jiems priklauso gamtiniai ceolitai, įvairūs cementai ir šlakai. Tie silikatai nuo rūgščių išskiria baltą želatininę silicio rūgštį.

3. Rūgščių nesuardomieji silikatai. Tiems priskiriama putnagai, žėručiai, talkas, kaolinas, molis, stiklas, emalis, granitas ir t. t.

Silikatai pažįstami 95 psk. aprašytomis reakcijomis.

Analizuojant rūgščių suardomus silikatus, apie 0,05—0,1 g smulkiai sutrintos medžiagos paimama į porcelianinį tiglį, įlašinama pora lašų vandens, 10 lašų koncentruoto HCl ar HNO_3 ir šildoma 15 minučių. Jei maišant stikline lazdele apčiuopiama nesuirusio silikato gabaliukų, pakartotinai dedama rūgšties ir šildoma. Po to sausai išgarinama, liekanos suvilgomos 2 lašais koncentruoto HCl, sušildomos, įpilama 3 ml karšto vandens, sumaišoma, centrifuguojama. Gauta silicio rūgštis perplaunama karštu, parūgštintu vandeniu, kuris supilamas į centrifugatą. Jame sistemine katijonų ir anijonų analizės eiga ieškoma silikato sudedamųjų dalių.

Rūgščių nesuardomieji silikatai paruošiami analizei, lydant su natrio karbonatu ar su karbonatų mišiniu (žr. 146 psk.).

Silikatinės rūdos ir įvairūs silikatiniai gaminiai, kuriuose yra sunkiųjų metalų, pirma tirpinami azoto rūgštyje, o neištirpusi liekana lydoma su soda.

Sulfidai

Dauguma gamtinių sulfidų — spalvotos medžiagos. Laboratorijoje gauti metalų sulfidai ištirpsta rūgštyse lengviau, negu gamtiniai. Sunkiausiai ištirpinami sulfidai yra HgS ir SnS_2. Visi sulfidai analizuojami vienodai, bet suardomi arba tirpinami skirtingai.

Sieros radimas. Vandenyje tirpiuose sulfiduose surandami sieros jonai 87 psk. aprašytomis reakcijomis. Vandenyje netirpūs sulfidai sutrinami, perplaunami vandeniu, apipilami karštu 2 n HCl, ir švino acetatu įmirkytu popierėliu surandama H_2S (žr. 87 psk.). Netirpūs rūgštyse sulfidai perplaunami karštu 2 n HCl ir vandeniu, sumaišomi su tokiu pat cinko miltelių kiekiu, suvilgomi dviem lašais koncentruoto HCl ir apvožiami laikrodžio stiklu, kurio viduje esti vandens lašas. Po kelių mi-

nučių tame vandens laše surandamas H_2S (žr. 87 psk.). Šią reakciją galima naudoti tik praskiestomis rūgštimis perplautiems sulfidams, t. y. ištirpinus ir pašalinus kitus sieros jungi-nius, pvz. sulfatus, kurie taip pat rodo tą reakciją.

Sulfidų suardymas. Gamtiniai sulfidai, virinami sodos tirpale, nesiskaido.

Ardant rūgštimi, truputėlis susmulkinto sulfido dedama į mėgintuvėlį, apipilama koncentruotu HNO_3 ir šildoma, kol sustoja reakcija. HgS čia nepakinta, Sb ir Sn sudaro baltas hidroksidų nuosėdas, o Pb sudaro $PbSO_4$, nes S oksiduojasi iki H_2SO_4. Tirpalas praskiedžiamas dviem vandens tūriais, centrifuguojamas, ir nuosėdos perplaunamos vandeniu. Likusios nuosėdos apipilamos koncentruotu HCl ir HNO_3 mišiniu (1 : 3) ir šildomos, kol nustoja lėkti azoto oksidai. Tirpalas praskiedžiamas ir centrifuguojamas. Sujungti centrifugatai analizuojami, kaip 83 psk. aprašyta, o nuosėdos (AgCl, $BaSO_4$, H_2SiO_3, $PbSO_4$, $SrSO_4$) pirma suardomos (žr. 146 psk.).

Daugelį sulfidų galima suardyti, lydant su kalio hidro- ar pirosulfatu, o dar geriau yra sutrintą sulfidą iškaitinti elektrinėje krosnyje (paversti oksidais) ir tik tuomet suardyti lydant.

Sulfatai

Iš netirpstančių vandenyje sulfatų svarbiausi yra bario, stroncio ir švino normalūs sulfatai ir aliuminio, chromo bei geležies bazinės druskos. Laboratorijoje gauti netirpūs sulfatai suardomi, virinant su soda. Gamtiniai netirpūs sulfatai suardomi, tik lydant su natrio ar kalio karbonatais. Suardyti sulfatai analizuojami įprastine tvarka.

173. SVARBIAUSIŲJŲ REAGENTŲ GRYNUMO PATIKRINIMAS

Pagrindiniams reagentams priklauso acto, azoto, druskos, sieros rūgštys, amonio bei natrio hidroksidai, distiliuotas vanduo, alkoholis ir cinkas. Tų reagentų suvartojama visų daugiausia, todėl juose esantieji nedideli priemaišų kiekiai analizės eigoje gali susikaupti ir suklaidinti analitiką. Atskirais atvejais reikalaujama, kad tie reagentai būtų ypač gryni. Pavyzdžiui, ieškant tiriamojoje medžiagoje arseno Maršo ar Gutceito reak-

cija, reikia, kad vartojamose rūgštyse ir cinke nebūtų nė pėdsako arseno junginių. Lygiai kaip difenilaminu ieškant azoto rūgšties, sieros rūgštis turi būti be nitratų priemaišų. Kadangi parduodamuose reagentuose paprastai esti tam tikrų priemaišų, tai, turint didesnius reagentų kiekius, reikia patikrinti jų grynumą, ir jau po to vartoti juos analizei ir ruošti iš jų kitus tirpalus.

Acto rūgštyje dažnai pasitaiko skruzdžių rūgšties ir aukštesniųjų acto rūgšties homologų priemaišų. Kadangi tos priemaišos įprastinėms analizėms nekenkia, perkamoji acto rūgštis nė netikrinama, ypač tuo atveju, kai ji esti bespalvė.

Azoto rūgštyje pasitaiko druskos ir sieros rūgšties priemaišų, kurios surandamos keliuose vandeniu praskiestuose tiriamos rūgšties mililitruose įprastinėmis sidabro nitrato ir bario nitrato ar chlorido reakcijomis. Ypatingais atvejais azoto rūgštyje esti arseno junginių. Arseno pėdsakams rasti keliolika mililitrų tiriamosios rūgšties įpilama į porceliano lėkštelę ir sausai išgarinama vandens vonioje. Į liekanas įlašinama pora mililitrų koncentruotos sieros rūgšties ir šildoma, kol ima lėkti balti SO_3 dūmai. Kai ataušta, liekanose atliekama Maršo reakcija (žr. 71 psk.).

Druskos rūgštyje pasitaiko arseno junginių, sieros rūgšties, laisvo chloro ir geležies trichlorido. Arsenas randamas taip, kaip ir azoto rūgštyje. Sieros rūgštis randama bario chloridu (žr. 96 psk.), o chloras — pridėjus į praskiestą rūgštį bespalvio, parūgštinto KJ ir krakmolo kleisterio tirpalų. Jei yra chloro, tirpalas pamėlynuoja. Geležies trichloridas surandamas rodanato reakcija (žr. 36 psk.), tiriamąją rūgštį praskiedus vandeniu.

Sieros rūgštyje dažniausiai pasitaiko arseno, švino junginių, azoto, nitritinės ir druskos rūgščių priemaišų.

Arsenui rasti 1 ml tiriamosios rūgšties praskiedžiama 8 ml vandens ir atliekama Gutceito reakcija (žr. 71 psk.).

Esant švino, trimis alkoholio tūriais praskiesta sieros rūgštis susidrumsčia.

Azoto ir nitritinė rūgštis randama difenilaminu (žr. 86 ir 119 psk.).

Druskos rūgščiai rasti praskiedžiama tiriamoji rūgštis 20 tūrių vandens, ir tirpale atliekama sidabro nitrato reakcija (žr. 110 psk.).

Amonio hidrokside pasitaikančios arseno, piridino ir kai kurios kitos priemaišos nekenkia analizinėms reakcijoms.

Natrio hidrokside visada esti karbonato, kuris nekenkia kokybinėms reakcijoms. Chloridui rasti 1 g tiriamosios medžiagos ištirpinama 10 ml vandens, parūgštinama koncentruota azoto rūgštimi ir atliekama sidabro nitrato reakcija (žr. 110 psk.). Kaliui rasti atliekama mikrokristaloskopinė reakcija (žr. 23 psk.).

Distiliuotame vandenyje pasitaiko chloridų, amoniako, nitritų, kalcio ir geležies priemaišų, randamų atitinkamuose poskyriuose aprašytomis reakcijomis.

Alkoholyje visada esti pėdsakų kitų organinių junginių, nekenkiančių analizinėms reakcijoms.

Cinkas visada turi arseno priemaišų, bet kokybinei analizei kenkia tik didesni jo kiekiai. Arsenas randamas Maršo reakcija (žr. 71 psk.).

174. APIE ANALIZĖS DUOMENIS

Galutinės išvados apie tiriamosios medžiagos sudėtį (elementų ir junginių atžvilgiu) daromos iš rastųjų elementų ir grupių. Tačiau jų radimas labai priklauso nuo naudotų reakcijų jautrumo, specifiškumo ir nuo analizuotosios medžiagos kiekio. Nelabai jautrios reakcijos ir nedideli tiriamosios medžiagos kiekiai sudaro įspūdį, kad rastos medžiagos tėra pėdsakai. Jautrios reakcijos sudaro įspūdį, kad rastos medžiagos yra daug. Dėl suminėtų priežasčių geležies kiekis paprastai padidinamas, nes rodanato reakcija yra labai jautri, o stroncio kiekis sumažinamas, nes jisai kaip sulfatas nepilnai tenusėda.

Todėl, norint žinoti apytikrius ieškomos medžiagos kiekius, reikia reakcijų spalvos intensyvumą ar nuosėdų kiekį palyginti su žinomos koncentracijos tirpalų reakcijomis. Be to, negalima pamiršti ir praskiedimų, padarytų analizės eigoje.

Nerandant kurio nors jono tiriamajame tirpale, reikia į atskirą to tirpalo dalį pridėti ieškomo jono ir atlikti reakciją. Tokiu būdu nustatomas reagento tinkamumas analizės sąlygomis. Jei, pridėjus ieškomų jonų, gaunama neigiama reakcija, reiškia, kad reagentas netinkamas (pakeistas, pasenęs) arba reakcijos sąlygos netinkamos. Tokiu atveju reikia naujai paruošti reagentą arba pakeisti reakcijos atlikimo sąlygas.

Nepamirština, kad analizuojamame tirpale kai kurių jonų galima netekti (pvz., del adsorbcijos), ypač turint reikalo su priemaišomis. Todėl tos priemaišos surastinos kiek galima anksčiau.

Besimokantieji analizuoti dažnai suranda nesančių jonų. Tai atsitinka dėl to, kad vartojami užteršti reagentai arba jie supainiojami.

Medžiagos sudėtį junginių atžvilgiu gali nustatyti tik patyręs chemikas, gerai žinąs atskirų jonų ir junginių savybes, ir tai ne visada. Dėl to paprastai tenkinamasi elementinės sudėties radimu.

PRIEDAS

43 lentelė

Druskos rūgštis 20°/4°

Lyg. sv.	HCl %	Lyg. sv.	HCl %	Lyg. sv.	HCl %
1,0032	1	1,0675	14	1,1392	28
1,0082	2	1,0776	16	1,1493	30
1,0181	4	1,0878	18	1,1593	32
1,0279	6	1,0980	20	1,1691	34
1,0376	8	1,1083	22	1,1789	36
1,0474	10	1,1187	24	1,1855	38
1,0574	12	1,1290	26	1,1980	40

44 lentelė

Sieros rūgštis 20°/4°

Lyg. sv.	H_2SO_4 %	Lyg. sv.	H_2SO_4 %	Lyg. sv.	H_2SO_4 %
1,0051	1	1,2599	35	1,5989	69
1,0184	3	1,2769	37	1,6221	71
1,0317	5	1,2941	39	1,6456	73
1,0453	7	1,3116	41	1,6692	75
1,0591	9	1,3294	43	1,6927	77
1,0731	11	1,3476	45	1,7158	79
1,0874	13	1,3663	47	1,7383	81
1,1020	15	1,3854	49	1,7594	83
1,1168	17	1,4049	51	1,7786	85
1,1318	19	1,4248	53	1,7951	87
1,1471	21	1,4453	55	1,8087	89
1,1626	23	1,4662	57	1,8195	91
1,1783	25	1,4875	59	1,8279	93
1,1942	27	1,5091	61	1,8337	95
1,2104	29	1,5310	63	1,8364	97
1,2267	31	1,5533	65	1,8342	99
1,2432	33	1,5760	67	1,8305	100

45 lentelė

Azoto rūgštis 20°/4°

Lyg. sv.	HNO_3 %	Lyg. sv.	HNO_3 %	Lyg. sv.	HNO_3 %
1,0036	1	1,2140	35	1,4091	69
1,0256	5	1,2399	39	1,4258	73
1,0485	9	1,2655	43	1,4413	77
1,0721	13	1,2911	47	1,4555	81
1,0964	17	1,3160	51	1,4686	85
1,1213	21	1,3393	55	1,4800	89
1,1469	25	1,3614	59	1,4892	93
1,1733	29	1,3818	63	1,4974	97
1,2002	33	1,4004	67	1,5129	100

46 lentelė

Acto rūgštis 20°/4°

Lyg. sv.	CH_3COOH %	Lyg. sv.	CH_3COOH %	Lyg. sv.	CH_3COOH %
0,9996	1	1,0026	25	1,0700	80
1,0055	5	1,0438	35	1,0661	90
1,0111	9	1,0534	45	1,0605	95
1,0168	13	1,0611	55	1,0570	97
1,0223	17	1,0666	65	1,0524	99
1,0275	21	1,0696	75	1,0498	100

47 lentelė

Amonio hidroksidas 15°/4°

Lyg. sv.	NH_3 %	Lyg. sv.	NH_3 %	Lyg. sv.	NH_3 %
0,998	0,45	0,966	8,33	0,928	19,25
0,994	1,37	0,960	9,91	0,922	21,12
0,990	2,31	0,954	11,60	0,918	22,39
0,986	3,30	0,948	13,31	0,914	23,68
0,982	4,30	0,944	14,66	0,910	24,99
0,978	5,30	0,938	16,22	0,906	26,31
0,972	6,80	0,934	17,42	0,902	27,65

Etilo alkoholis 20°/4°

Lyg. sv.	Svorio %	Tūrio %	Lyg. sv.	Svorio %	Tūrio %	Lyg. sv.	Svorio %	Tūrio %
0,996	1,22	1,54	0,926	44,47	52,17	0,856	74,86	81,17
0,994	2,34	2,95	0,924	45,41	53,15	0,854	75,68	81,87
0,992	3,50	4,40	0,922	46,34	54,12	0,852	76,50	82 57
0,990	4,70	5,90	0,920	47,26	55,07	0,850	77,32	83,26
0,988	5,94	7,44	0,918	48,17	56,02	0,848	78,14	83,94
0,986	7,25	9,05	0,916	49,08	56 95	0,846	78,95	84,61
0,984	8,60	10,72	0,914	49,99	57,87	0,844	79,76	85,28
0,982	10 01	12,45	0,912	50,89	58,79	0,842	80,58	85 94
0,980	11,47	14,27	0,910	51,78	59,69	0,840	81,38	86 60
0,978	12,97	16 03	0,908	52,66	60,58	0,838	82,19	87,25
0 976	14,50	17,92	0,906	53,54	61,45	0,836	82,99	87,89
0,974	16,05	19,81	0,904	54,42	62,32	0,834	83,79	88,52
0,972	17,59	21,66	0,902	55,30	63,18	0,832	84,59	89,15
0,970	19,11	23,48	0,900	56,18	64,04	0,830	85,37	89,76
0,968	20,60	25,26	0,898	57,05	64,89	0 828	86,15	90,36
0,966	22,04	26,97	0,896	57,91	65,73	0,826	86,92	90,95
0,964	23,45	28,64	0,894	58,78	66,56	0,824	87,70	91 53
0,962	24,82	30,25	0,892	59,64	67,39	0,822	88,47	92,11
0,960	26,15	31,80	0,890	60,50	68,21	0,820	89,24	92,69
0,958	27,44	33,30	0,888	61,36	69,03	0,818	90,00	93,26
0,956	28,68	34,74	0,886	62,22	69,83	0,816	90,76	93,81
0,954	29,90	36,13	0,884	63,08	70,63	0,814	91,50	94,34
0,952	31,09	37,49	0,882	63,93	71,43	0,812	92,23	94,86
0,950	32,24	38,80	0,880	64,78	72,22	0,810	92,95	95 38
0,948	33,36	40,06	0,878	65 63	73,00	0,808	93,67	95,88
0,946	34,45	41 28	0,876	66,48	73,78	0,806	94,38	96,37
0 944	35 52	42,48	0,874	67,33	74,54	0,804	95,09	96 85
0,942	36,58	43,65	0,872	68,17	75,30	0,802	95,78	97,32
0,940	37,62	44,80	0,870	69,01	76,06	0,800	96,48	97,77
0,938	38 64	45 92	0,868	69,85	76,80	0,798	97,16	98,21
0,936	39 63	47,00	0,866	70,69	77,55	0,796	97,84	98,65
0,934	40,62	48,05	0,864	71,52	78,28	0,794	98,51	99,08
0,932	41,60	49,10	0,862	72,36	79,02	0,792	99,16	99,49
0,930	42,52	50,15	0,860	73,20	79,74			
0,928	43,52	51,17	0,858	74,03	80,46			

D. I. Mendelejevo periodinė elementų sistema

49 lentelė

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII			0
1	1 H 1,008										2 He 4,003
2	3 Li 6,94	4 Be 9,02	5 B 10,82	6 C 12,01	7 N 14,008	8 O 16,00	9 F 19,0				10 Ne 20,18
3	11 Na 22,997	12 Mg 24,32	13 Al 26,97	14 Si 28,06	15 P 30,98	16 S 32,06	17 Cl 35,457				18 Ar 39,94
4	19 K 39,096	20 Ca 40,08	21 Sc 45,10	22 Ti 47,9	23 V 50,95	24 Cr 52,01	25 Mn 54,93	26 Fe 55,85	27 Co 58,94	28 Ni 58,69	
	29 Cu 63,57	30 Zn 65,38	31 Ga 69,72	32 Ge 72,6	33 As 74,91	34 Se 78,96	35 Br 79,916				36 Kr 83,7
5	37 Rb 85,48	38 Sr 87,63	39 Y 88,92	40 Zr 91,22	41 Nb 92,91	42 Mo 95,95	43 Tc 99	44 Ru 101,7	45 Rh 102,91	46 Pd 106,7	
	47 Ag 107,88	48 Cd 112,41	49 In 114,76	50 Sn 118,7	51 Sb 121,76	52 Te 127,61	53 J 126,92				54 Xe 131,3
6	55 Cs 132,91	56 Ba 137,36	57 La* 138,92	72 Hf 178,6	73 Ta 180,88	74 W 183,92	75 Re 186,31	76 Os 190,2	77 Ir 193,1	78 Pt 195,2	
	79 Au 197,2	80 Hg 200,61	81 Tl 204,39	82 Pb 207,21	83 Bi 209,0	84 Po 210	85 At 211				86 Rn 222
7	87 Fr 223	88 Ra 226,05	89 Ac ** 227								

* Lantanoidai:	58 Ce 140,13	59 Pr 140,92	60 Nd 144,27	61 Pm 147	62 Sm 150,43	63 Eu 152,0	64 Gd 156,9	65 Tb 159,2	66 Dy 162,46
	67 Ho 167,94	68 Er 167,2	69 Tu 169,4	70 Yb 173,04	71 Lu 174,99				
** Aktinoidai:	90 Th 232,12	91 Pa 231	92 U 238,07	93 Np 237	94 Pu 239	95 Am 243	96 Cm 242	97 Bk 243	98 Cf 246
	99 En 247	100 Fm 248	101 Md 249	102 No	103 Lw	104 ...			

NAUDOTA LITERATŪRA

1. F. Butkevičius ir K. Daukšas. Kokybinė analizė, Kaunas, 1949 m.
2. Алексеев В. Н. Курс качественного химического полумикроанализа, Москва—Ленинград, 1952 г.
3. Алимарин И. П. и Архангельская В. Н. Качественный полумикроанализ, Москва—Ленинград, 1952 г.
4. Бесков С. Д., Слизковская О. А. Аналитическая химия, Москва, 1956 г.
5. Блок Н. И. Качественный химический анализ, Москва—Ленинград, 1952 г.
6. Кертман Л. Качественный химический полумикроанализ, Москва—Ленинград, 1949 г.
7. Коренман И. М. Микрокристаллоскопия, Москва—Ленинград, 1955 г.
8. Степанов А. В. Судебная химия, Москва, 1951 г.
9. Тредвелл Ф. П., Голл В. Т. Курс аналитической химии, т. I, Москва—Ленинград, 1946 г.

DALYKINĖ RODYKLĖ

Acetatas 224, 232
Acto rūgšties disociacijos laipsnis ir konstanta 47
— — lyg. sv. ir koncentracija 308
— rūgštis 227, 304
Adsorbcija 65
Aktyvumas 50
Aktyvumo koeficientas 50, 51
Alavas 164, 178, 278, 293, 296
Alavo dichlorido reakcija 134, 135, 144, 146, 148, 159, 168, 170, 172, 175
— reakcija 170
— hidrido reakcija 167
— rūgšties metodas fosforo rūgščiai pašalinti 257
— tetrachlorido reakcija 78
Aldehido reakcija 237
Alfa nitrozo-beta naftolio reakcija 104, 146
Aliuminio grupė 272
— ir chromo atskyrimas nuo geležies 120
— pogrupis 262
— reakcija 109, 111, 139, 164, 170, 187, 227
Aliuminis 87, 121, 122, 269, 279, 293, 297
Aliuminio sulfato reakcija 139
Alizarino reakcija 90, 116, 200
Alkoholis 305
Amfoterizmas 55, 56
Amoniakinis būdas 119
Amoniako reakcija 75, 88, 91 94, 95, 97, 99, 103, 106, 108, 110, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 125, 129, 133, 137, 139, 140, 142, 144, 161, 164, 166, 207
Amoniako tirpalo lyg. sv. ir koncentracija 308
Amonio chlorido reakcija 112, 171, 172, 202
— fluorido reakcija 78
— hidrofosfato reakcija 108
— hidroksidas 305
— karbonato reakcija 81, 83, 84, 110, 114, 116
— molibdato reakcija 158, 159, 194, 201, 203, 209, 211, 230
— nitrato reakcija 115, 202
— oksalato reakcija 77, 81, 83, 84, 100
— sulfido reakcija 100, 108, 110, 111, 113, 114, 115, 116, 117, 118, 138, 168, 170
— tetrarodano-merkuroato reakcija 105, 141
Amonis 73, 80, 123, 277
Analizinė reakcija 11
Anglies dioksidas 185
— dioksido reakcija 117, 118
— sulfidas 239
Anglis 234
Anilino mėlynojo reakcija 210
— reakcija 195, 231
— sulfato reakcija 229
Anijonų grupavimas 16
Antipirino reakcija 227
Antranilo rūgšties reakcija 98, 131
Apnašai 248

Arsenas 154, 178, 278
Arsenatas 213
Arsenato reakcija 97
Arsenitas 157
Arsenito reakcija 97
Auksas 136, 173
Aukso grupė 272
— lydiniai 300
Azidas 222
Azido reakcija 189
Azoto rūgšties lyg. sv. ir koncentracija 308
— — reakcija 100, 217, 219
— rūgštis 304

Bario chlorido reakcija 92, 170, 174, 184, 190, 193, 197, 199, 201, 204, 206, 207, 208, 209, 210, 211, 212, 233
— grupė 272
Baris 84, 277
Bendras jonas 48
Benzidino reakcija 93, 102, 112, 115, 176, 183, 201, 204, 220
Berilis 107
Berlyno mėlynojo reakcija 183
Betendorfo reagentas 154, 191
Bismutas 143, 152, 153, 280, 297
Bismutato reakcija 101
Bismuto nitrato ir natrio nitrito reakcija 78
Boras 234
Boratas 197, 212
Boro rūgštis 197, 255
Bromas 235
Bromatas 205
Bromidas 214, 223
Bromido reakcija 126, 141, 205
Bromo vanduo 217
Brucino reakcija 143, 227
Buferiai 56, 57

Centrifuga, centrifugavimas 24
Cerio grupė 272
Ceris 114
Cezis 79
Cheminiai metodai 11

Chinaldino reakcija 143
Chinalizarino reakcija 77, 108, 198
Chloras 235
Chloratas 228, 232
Chloridas 215, 223, 232
Chlorido reakcija 126, 129, 134, 171, 207, 211
Chloro gavimas 30
— reakcija 214
— vandenilio gavimas 30
— vanduo 217
Chromas 90, 278, 290
Chromatas 120, 122, 213
Chromato reakcija 127, 130, 134, 240
Chromilo chlorido reakcija 216
Chromo mišinys 19
Chromotropo rūgšties reakcija 109
Cianatas 229
Cianidas 181, 196, 252, 255
Cianido reakcija 89, 94, 96, 100, 127, 134, 142, 146
Cinchonino reakcija 145, 170
Cinkas 96, 120, 121, 122, 123, 278, 295, 297, 305
Cinko reakcija 109, 111, 117, 118, 139, 147, 148, 164, 168, 170, 187, 206, 221, 227, 228
Cirkonio druskų metodas fosfatui pašalinti 257
Cirkonio grupė 272
Cirkonis 109, 200, 293
Citratas 205

Čiugajevo reakcija 107

Difenilamino reakcija 93, 220, 228
Difenilkarbazido reakcija 77, 93, 108, 136, 143, 169
Difenilkarbazono reakcija 136
Dimetilgliоksimo reakcija 95, 147
Dimetilparafenileno diamino reakcija 189
Dinatrio hidrofosfatas 76, 78, 92, 98, 113, 145
Dinitrodifenilkarbazido reakcija 143
Dioksimaleino rūgšties reakcija 109
Disociacijos konstantos 48, 49

Distiliuotas vanduo 305
Ditizono reakcija 98, 128, 131, 136, 141, 143, 145
Druskinis efektas 58
Druskos rūgšties lyg. sv. ir koncentracija 307
— — reakcija 126, 129, 138, 176, 195, 228
— rūgštis 304
Druskų tirpimas 250
Dujas atpalaiduojančios reakcijos 24
Dujų gavimas 29, 30

Elektrolitai 12, 45
Elektrolitinės disociacijos laipsnis 45, 46
Eterio reakcija 116
Etileno diamino reakcija 114
Etilo acetato reakcija 168, 225, 238
— alkoholio lyg. sv. ir koncentracija 309
— alkoholio reakcija 198

Fenilhidrazino reakcija 168
Fenolio reakcija 195
Ferolydiniai 290
Filtrai, filtravimas 23
Fizikiniai metodai 11
Fizikiniai-cheminiai metodai 11
Fluoresceino reakcija 214
Fluoridas 198, 212, 255
Fluoro vandenilio reakcija 114, 115, 116
Formaldehidas 238
Formaldehido reakcija 75, 128, 137, 191, 238
Formalino reakcija 103
Formiatas 229
Fosfatas 200, 213, 256
Fosfato pašalinimas 256—258
— reakcija 110, 127, 130
Fosfatų perlai 246
Fosfitas 206
Fosfomolibdato reakcija 115, 162, 165
Fosforas 235, 294
Fuksino reakcija 192, 215

Galis 116
Gama 13
Garinimas 21
Geležies sulfato reakcija 102, 168, 227
— trichlorido reakcija 182, 192, 193, 201, 218, 219, 225
Geležis 93, 122, 124, 279, 295, 296
Geležies reakcija 164, 221
Gyvsidabrio dichlorido reakcija 165, 206, 230
Gyvsidabrio (I) nitrato reakcija 92, 170, 191, 210, 216, 222, 230
— (2) nitrato reakcija 219
Gyvsidabris 132, 151, 178, 195, 277, 281
Griaučiai 246
Griso reakcija 187
Grupinės reakcijos 14
Grupiniai reagentai 14
Gutceito reakcija 155

Heksachloro-plateato reakcija 72, 75, 78, 79
Heksaciano-feriatas 219, 224
— feroatas 221, 224
Heksafluoro-silikatas 207
— silikato reakcija 72
Heksanitro-kobaltiato reakcija 75, 79
Hematoksilino reakcija 89
Hidrazino reakcija 136, 137, 172, 175
Hidrolizė 54
Hidrolizės laipsnis 55
Hidrosulfito reakcija 116, 131
Hipochloritas 194
Hipofosfatas 207
Hipofosfitas 230

Indigo tirpalas 195
Indikatoriai 53, 54
Indis 117
Indų valymas 18, 19
Itris 116

Jodas 207, 235

Jodatas 208
Jodidas 217, 223
Jodido reakcija 126, 129, 134, 135, 140, 144, 186, 195, 205, 220
Jodoformo reakcija 237
Jodo reakcija 116, 233
Joninė jėga 51
Joninė sfera 50

Kadmis 142, 153, 282, 295
Kaitinimas su kalcio karbonatu ir amonio chloridu 254
— su koncentruota sieros rūgštimi 242
Kakodilo reakcija 225
Kakotelino reakcija 165
Kalcis 81, 85, 86, 278, 294
Kalcio chlorido reakcija 170, 199, 201, 206, 209, 212
— sulfato reakcija 83
Kalio chlorato reakcija 102
— chlorido disociacija 49
— chromato reakcija 83, 84, 97, 138
— bichromato reakcija 84, 145
— fluorido reakcija 117
— heksaciano-feriato reakcija 94, 106, 109, 138
— — feroato reakcija 76, 82, 94, 96, 97, 100, 106, 109, 113, 116, 117, 140, 143, 170, 192, 216
— heksahidrokso-stibianato reakcija 70, 77, 82.
— hidroksido reakcija 113
— karbonato reakcija 110
— jodato reakcija 114
— jodido reakcija 103, 111, 138, 139, 146, 148, 166, 172, 174, 208, 231, 240
— nitrito reakcija 105, 147, 218
— permanganato reakcija 208, 210, 216, 239
— rodanato reakcija 105, 148, 168, 170
— sulfato reakcija 110, 114, 116
Kalis 71, 80, 277, 294
Kamščiai 20, 21
Karbonatas 184, 196
Karbonato reakcija 76, 77, 89, 91, 94, 95, 97, 100, 106, 108, 114, 115, 117, 130, 134, 142, 146, 161, 164
Katijonų grupavimas 14, 273
Kepesių reakcija 248
Kietieji reagentai 30, 31
Kipo indas
Klintys 300
Kobaltas 103, 120, 121, 282, 291
Kobalto chlorido reakcija 187
— stiklas 243
Kodeino reakcija 174, 238
Krakmolo reakcija 218
Kupferono reakcija 96, 109, 110, 112, 113, 141, 145, 167
Kurkumos popierėlio reakcija 111, 114, 198

Laboratorinio darbo taisyklės 17
Lakmuso reakcija 74
Lantano acetato reakcija 199
Lašų reakcija 25, 26, 72, 102, 112, 117, 128, 131, 133, 139, 141, 226
Lydymas su karbonatais 252
— — — ir siera 253
— — kalio hidrosulfatu 254
— — natrio peroksidu 254
Litis 77, 81

Magnezitas 300
Magnio reakcija 109, 139, 158, 164, 202
— sulfato reakcija 218
Magnis 75, 80, 280, 295
Makroanalizė 11
Makroreakcijos 27
Malachito žaliojo reakcija 192
Manganas 99, 119, 121, 280, 290, 295, 296
Mangano chlorido reakcija 194
— pogrupis 262
— sulfato reakcija 103, 205, 210, 220
Maršo reakcija 154
Masių veikimo dėsnis 45

Medžiagos paruošimas analizei 119, 195, 249, 259
— tirpinimas 251
Mendelejevo periodinė elementų sistema 310
Metafosfatas 209
Metalų paruošimas analizei 288
— reakcija 113, 127, 132, 137, 141, 160, 166, 172, 203
— sulfidinis grupavimas 262
Metilo alkoholio reakcija 198
Metilo violetinio reakcija 98, 162
Mičerlicho reakcija 236
Mikroanalizė 11
Mikrokristaloskopinė reakcija 26, 27, 70, 72, 78, 79, 82, 83, 85, 98, 113, 131, 139, 142, 143, 145, 159, 162, 167, 169, 200, 205, 228
Molibdato reakcija 176
Molibdenas 167, 269, 292
Morino reakcija 89

Naftazarino reakcija 108
Naftochinolino reakcija 170
Natrio acetato reakcija 89, 95, 110
— arsenato reakcija 92, 106
— arseníto reakcija 92, 106, 193
— fluorido reakcija 82
— hidrofosfato reakcija 89
— hidrokarbonato reakcija 142
— hidrokarbonato ir bromo vandens reakcija 104, 106
— hidroksidas 305
— karbonato reakcija 110, 127
— peroksido reakcija 113
— rodizonato reakcija 83, 85
— salicilato reakcija 114
— sidabro jodido reakcija 79
— šarmų reakcija 171
— tiosulfato reakcija 95, 110, 130, 141, 161
Natris 69, 80, 277, 294
Neorganinės druskos 33—39
Neslerio reakcija 74
Neutralaus raudonojo reakcija 187
Nikelio grupė 272
Nikelis 106, 120, 282, 291, 296, 297
Niobio atskyrimas nuo tantalo 118
Niobis 118
Nitratas 226, 232
Nitritas 186, 196
Nitritų pašalinimas 187
Nitrono reakcija 187
Nitroprusido reakcija 189, 192, 194
Nuosėdų tirpumas 59

Oksalatas 209
Oksalato reakcija 103, 110, 114, 115, 116, 137
Oksichinolino reakcija 77, 89, 109
Oksidacinė liepsna 247
Oksidatorių reakcija 95, 189, 191, 193, 214, 221
Organiniai reagentai 39—44
Organinių junginių radimas 258
— — pašalinimas 258, 259
Oro vonia 21

Pagreitintas filtravimas 23
Paladis 146
Parafenilendiamino reakcija 189
Perchloratas 230
Perchlorato reakcija 142
Perjodatas 210
Perjodato reakcija 98, 100
Perlų spalvos 245
Permanganatas 102
Permanganato reakcija 102
Persulfatas 231
Persulfatų reakcija 101, 176, 210
Pikrino rūgšties reakcija 183
Pikrolono rūgšties reakcija 82, 131
Piramidono reakcija 170
Pirmosios katijonų grupės atskyrimas 268
Pirofosfatas 211
Pirogalolo reakcija 146, 163, 169
Pirokatechino reakcija 109
Platina 171, 173
Platinos lydiniai 299
— vielos įlydymas 19, 20
Plieno analizė 290
Pučiamasis vamzdelis 246, 247
Purpuro reakcija 137

Pusiau mikroanalizė 11
Pusiausvyros konstanta 45

Rašymo ant stiklo reakcija 199
Reagentai 11, 27, 28
Reagentų grynumas 28, 303
Reakcijos greitis 44
Reakcijos jautrumas, specifiškumas 13
— selektyvumas 13, 14
Reduktorių reakcija 96, 99, 111, 127, 146, 168, 171, 173, 174, 176, 191, 220, 231
Redukuoti metalai 249
Retųjų elementų analizė 272
Rezorcino reakcija 98, 210, 238
Ribinis praskiedimas 13
Rodamino reakcija 163, 170
Rodanatas 219
Rodanato reakcija 96, 127, 135, 183, 208
Rodis 147
Rodizonato reakcija 204
Rubeano rūgšties reakcija 141
Rubidis 78
Rūgščių reakcija 111, 118, 157, 167, 169, 184, 186, 188, 190, 192, 202

Salicilato reakcija 109
Sąsėdis 65
Sausosios reakcijos 70, 71, 81, 83, 84, 91, 99, 133, 138, 140, 174
Selenas 173
Seleno grupė 272
Sidabras 125, 151, 277
Sidabro grupė 272
— lydiniai 299
— nitrato reakcija 92, 157, 158, 162, 182, 184, 189, 191, 193, 194, 198, 201, 205, 206, 208, 209, 210, 211 212, 214, 215, 217, 219, 220, 221, 222, 225, 229, 230, 231, 234
— pogrupio analizė 149, 263
— pogrupis 262, 263
Siera 236, 302
Sieros dioksido gavimas 30
— — reakcija 117, 118, 137, 148, 172, 173, 175
Sieros rūgštis 304
— rūgšties lyg. sv. ir koncentracija 307
— — reakcija 117, 168, 169, 199, 205, 206, 207, 209, 211, 214, 215, 217, 219, 220, 221, 222, 225, 226, 228, 229, 230, 233
— vandenilio gavimas 29
— — reakcija 94, 97, 100, 102, 104, 106, 111, 117, 127, 129, 134, 135, 137, 138, 139, 140, 142, 146, 147, 148, 157, 158, 161, 163, 165, 166, 168, 170, 171, 172, 173, 174, 175, 176
— — vandens gavimas 29
Silicio rūgštis 203, 256
— tetrafluorido reakcija 199
— volframo rūgšties reakcija 79
Silicis 236, 293, 296
Silikatas 202, 212, 252
Skruzdžių rūgšties reakcija 137, 147, 172
Spalvos pakitimas kaitinant 241, 242
Spalvotieji lydiniai 288, 298
Spektrai 244, 245
Spektrinė analizė, spektroskopas 244
Stibio trichlorido reakcija 193
Stibis 159, 178, 280, 297
Stiklai 20
Strichnino sulfato reakcija 112
Stroncis 82, 85, 86, 278
Sulfatas 87, 203, 213, 252, 277
Sulfato reakcija 83, 84, 127, 130
Sulfidas 188, 196, 252
Sulfidinis būdas 122
Sulfido reakcija 89, 91, 94, 97, 104, 106, 115, 127, 129, 134, 137, 142, 144, 205
Sulfitas 190, 196, 197

Šarmai 32
Šarmų reakcija 75, 88, 91, 94, 95, 97, 99, 103, 106, 108, 110, 114, 115, 116, 117, 125, 129, 133, 134, 137, 139, 140, 142, 144, 146, 147,

148, 157, 161, 164, 166, 172, 207, 221, 230
Šildymas su fluoro vandeniliu 255
— — sieros rūgštimi 255
Šlarės reakcija 206
Švinas 128, 151, 152, 154, 277, 298
Švino acetato reakcija 170, 182, 191, 193, 194, 197, 204, 206, 210, 212, 216, 217, 221, 222
— dioksido reakcija 100

Talis 138
Tanino reakcija 169
Tantalas 117
Tartratas 211
Telūras 174
Telūro grupė 272
Tenaro mėlynojo reakcija 89
Tionalido reakcija 128, 136, 146, 163
Tiosulfatas 192, 196, 197
Tiosulfato reakcija 89 205
Tiošlapalo reakcija 131, 146, 148, 174
Tirpumo sandauga 58
Titanas 108, 269, 292, 296
Titano geltonojo reakcija 77
— grupė 272
— sulfato reakcija 208, 239
— trichlorido reakcija 137
Toris 114
Trietilfosfino reakcija 239
Tritiosulfato bismutiato reakcija 71
Tuščias bandymas 13

Uranas 112
Uranilo acetato reakcija 78

Vamzdelių lenkimas 19
Vanadis 111, 269, 292
Vandenilio peroksidas 239
— peroksido reakcija 93, 103, 109, 112, 114, 115, 117, 137, 168
— reakcija 194
Vandens elektrolitinė disociacija 52
— joninė sandauga 53
— reakcija 160, 163
— vonia 21
Vario grupė 272
Vario jodido reakcija 136
— pogrupio analizė 149, 264, 265
— pogrupis 263
— sulfato reakcija 176, 210, 218, 219
— sulfido reakcija 183
— reakcija 156, 220, 221
Varis 139, 152, 154, 269, 281, 291, 295, 296
Veidrodžio reakcija 212
Virinimas sodos tirpale 253
Vyno rūgšties reakcija 72, 75, 79
Volframas 169, 268, 291
Volframo grupė 272

Даукшас Казис, Юозо
КАЧЕСТВЕННЫЙ ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

На литовском языке

(второе исправленное издание)

Издательство «Минтис» Лит. ССР, 1964 г.

Redaktorė *T. Vengrytė*
Techn. redaktorė *B. Sodytė*
Korektorė *O. Malinauskienė*

Leidinio Nr. 8082. Tiražas 5000 egz.
Pasirašyta spausdinti 1964.XII.7. LV 11830.
Popierius 60×90¹/₁₆=10 pop. lapų. 20 sp. lankų.
19,35 apsk. leid. lanko.
Kaina 68 kp.

Spausdino Valst. „Vaizdo" spaustuvė Vilniuje, Strazdelio 1.
Užs. Nr. 3043.

2—4